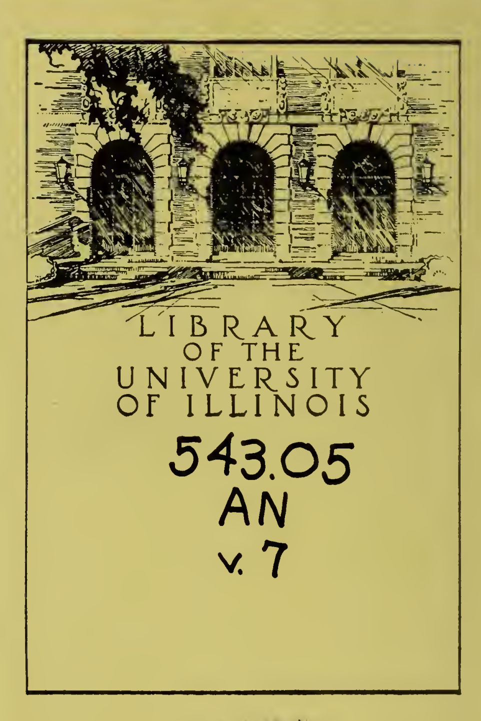




ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE L. BARNÉOUD & Cie

ANNALES
DE
CHIMIE ANALYTIQUE
APPLIQUÉE
à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie
ET
REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE
RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU
SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE
Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :
C. CRINON
Directeur du Répertoire de pharmacie.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :
X. ROCQUES
Chimiste-expert des Tribunaux de la Seine,
Ancien Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.

SEPTIÈME ANNÉE — TOME SEPTIÈME

PARIS
45 — RUE TURENNE — 45

1902

ERRATA

Dans le numéro du mois de mars 1902, à la page 91, ligne 8 et ligne 12, *au lieu de* : 0 gr. 062, *lire* : 2 gr. 062.

ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1902.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse des cuivres et mattes industriels,

Par M. P. Truchot.

L'échantillon de cuivre, prélevé, soit par forage à la mèche, soit à la scie ou à la lime, est privé des parcelles de fer provenant des outils, à l'aide d'un aimant. S'il est enduit de matières grasses provenant aussi de l'échantillonnage, on le dégraisse à la benzine ou à l'éther.

L'échantillon de matte se présente, soit en morceaux de grosseur variable, soit pulvérisé. De toutes façons, l'échantillon de matte, bien pulvérisé, est passé au tamis n° 100. Cette opération a pour but de séparer le cuivre métallique que peut contenir la matte et qui ne permettrait pas d'obtenir un échantillon parfaitement homogène.

Les mattes de cuivre industriel contiennent fréquemment, en effet, du cuivre capillaire disséminé dans toute la masse sous forme de filaments déliés, tapissant de petites géodes intérieures et offrant de superbes couleurs irisées, douées du plus vif éclat. Les mattes bleues et bronze, particulièrement, offrent ce phénomène, tandis que la matte blanche, la plus riche en cuivre, ne le présente aucunement. Le cuivre obtenu dans le tamisage est pesé, puis analysé séparément.

Pour le dosage du cuivre et des divers autres éléments contenus dans le cuivre noir ou dans la matte, nous prenons 10 gr., qui sont attaqués par un mélange de :

50 cc. AzO^3H à 36° Baumé
10 cc. SO^4H^2 à 53° »

et une quantité suffisante d'eau, pour régulariser la réaction et l'empêcher d'être trop violente.

Lorsque l'attaque est complètement terminée, on laisse refroidir légèrement, et on détruit le soufre mis en liberté en ajoutant à plusieurs reprises quelques cc. de brome. Tout étant parfaitement attaqué, on ajoute de nouveau 5 cc. de SO^4H^2 et l'on évapore jusqu'à disparition presque complète des vapeurs sulfuriques.

Les sulfates anhydres sont repris par l'acide sulfurique dilué,

et, après dissolution, la liqueur est filtrée et le résidu composé de SnO^2, Sb^2O^3, $PbSO^4$, etc., est lavé avec de l'eau additionnée de quelques gouttes de SO^4H^2.

Dosage du plomb. — Le précipité, bien lavé, et qui contient tout le plomb, est introduit, avec le filtre, dans un vase conique, où on le fait digérer à chaud, en présence de 25 cc de solution saturée d'acétate d'ammoniaque.

Après deux heures de digestion, on filtre; on lave avec de l'eau contenant un peu d'acétate d'ammoniaque et on ajoute 40 à 50 cc. d'AzO^3H à 36° Baumé, puis on électrolyse (1) avec un couran de 0,2 ampère et 2,50 volts et une surface d'anode d'environ 80 décimètres carrés, après avoir étendu au volume de 300 cc. Le plomb se dépose sous forme d'un enduit brun noir, adhérent. Lorsque l'électrolyse est terminée, on lave le cône à l'eau, à l'alcool, puis on le met dans une étuve chauffée à environ 180 degrés. On pèse le bioxyde PbO^2 et on calcule le plomb. Par ce procédé, on élimine toute chance de surcharge pouvant provenir de l'argent, du bismuth ou du manganèse, dont les peroxydes se déposeraient partiellement dans ces conditions d'électrolyse.

Dosage du cuivre. — La liqueur primitive, additionnée de 10 à 15 cc. d'AzO^3H, est étendue à 300 cc., puis électrolysée avec un courant de 0,4 à 0,5 ampère et 2.50 volts. On peut accélérer notablement le temps de dépôt en employant, au commencement, un courant de 1,5 ampère. L'électrolyse dure environ un jour et demi.

Le cône étant immergé complètement dès le début de l'opération, on constate que le cuivre est totalement déposé, en faisant légèrement monter le niveau par addition d'eau et observant, au bout de 10 à 15 minutes, s'il y a un léger dépôt de cuivre sur la tige de la cathode. Ce moyen est beaucoup plus sensible et plus sûr que la réaction de l'ammoniaque ou du ferrocyanure de potassium sur les sels de cuivre. L'opération étant terminée, on lave le cône deux ou trois fois à l'eau distillée et une fois à l'alcool ; puis on le sèche à l'étuve et on le pèse.

De la quantité de cuivre ainsi trouvée, on déduit la teneur de la matte ou du cuivre noir en argent, obtenue comme nous le verrons plus loin.

La solution, après séparation du cuivre, est évaporée au bain de sable, jusqu'à disparition complète des vapeurs sulfuriques ; après refroidissement, elle est reprise à chaud par HCl dilué.

La solution est filtrée, s'il y a lieu, chauffée à 80-85 degrés, puis

(1) Pour toutes les électrolyses décrites dans cet article, la surface de dépôt employée (cathode ou anode) a toujours été de 80 décimètres carrés environ.

traitée à refus, par un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite As, Sb, Sn, Bi, etc., qui peuvent se trouver dans la solution.

On filtre et on lave ensuite, comme il est de coutume pour ces sulfures. La solution filtrée est ensuite portée à l'ébullition, jusqu'à cessation de toute odeur d'hydrogène sulfuré, puis peroxydée par quelques gouttes de brome. On fait bouillir pour chasser tout excès de ce dernier.

Dosage du fer. — La solution, neutralisée par une solution de carbonate de soude, est additionnée de 10 à 20 gr. environ d'acétate de soude, selon la teneur présumée du cuivre ou de la matte en fer, puis on continue l'opération suivant le procédé classique. Le précipité d'acétate basique obtenu est redissous, et le fer est reprécipité une seconde fois. Enfin, on opère une troisième précipitation à l'aide de l'ammoniaque, et on réunit tous les filtratum, après qu'un lavage parfait à l'eau chaude a été effectué sur le dernier précipité. Ces séparations successives sont nécessaires pour éliminer les dernières traces de Mn, Co, Ni, Zn que peuvent contenir les précipités d'acétate ou d'hydrate. Le dernier précipité d'hydrate est enfin redissous dans SO^4H^2 dilué ; puis on titre au permanganate, soit sur la totalité de la solution, soit sur une partie aliquote.

Dosage du zinc. — La liqueur provenant de la séparation du fer est évaporée en présence d'HCl, jusqu'à disparition de l'acide acétique. Les *chlorures* sont repris par l'eau, et la solution diluée est traitée par une solution de carbonate de soude pur, jusqu'à très léger précipité permanent. Ce précipité est redissous dans 1 ou 2 gouttes d'HCl.

La liqueur doit être nettement, quoique faiblement acide ; on la traite à refus par un courant d'hydrogène sulfuré ; puis on ajoute 1 ou 2 gouttes d'une solution *très étendue* d'acétate de soude, et on continue le traitement par l'hydrogène sulfuré. On laisse reposer pendant douze heures ; puis on filtre en employant, si cela est nécessaire, un peu de pâte à papier en suspension dans l'eau, pour boucher les pores du filtre et empêcher la solution de filtrer trouble. On lave avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré.

Le précipité de sulfure de zinc, contenant presque toujours un peu de sulfure de cobalt et de nickel, est redissous dans HCl dilué. On fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré et on traite, dans une capsule, par la soude caustique pure, à chaud. Le zinc reste dissous sous forme de zincate de soude, et le peu de cobalt et de nickel est entraîné sous forme d'oxydes insolubles. On filtre et on lave soigneusement. La solution de zincate de soude est

ensuite électrolysée dans les conditions suivantes : le cône de platine de l'appareil de Luckow, ou la capsule de l'appareil Classen, sont recouverts au préalable d'une mince couche de cuivre électrolytique (1). Après lavage à l'eau, à l'alcool et dessiccation, on pèse le cône ou la capsule ainsi préparé ; puis on introduit la solution de zincate de soude et on électrolyse avec un courant de 0,4 ampère et 3 volts. Le dépôt est complet en une nuit, d'un beau blanc bleuté et bien adhérent. L'électrolyte doit contenir environ 3 gr. de soude caustique libre. Le cône est ensuite lavé, séché et pesé.

Dosage du manganèse. — La solution provenant de la séparation du zinc par l'hydrogène sulfuré est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré. On lui ajoute la solution chlorhydrique provenant du traitement de la petite quantité de sulfures de nickel et de cobalt, précipités en même temps que le zinc. Le tout est filtré, s'il y a lieu, puis concentré et traité comme nous l'avons décrit dans un article précédent (2), par l'ammoniaque et le phosphate d'ammoniaque. On neutralise par l'ammoniaque ; puis on ajoute 25 à 30 cc. d'une solution de phosphate d'ammoniaque à 100 gr. par litre et 80 à 100 cc. d'ammoniaque pure. On étend à environ 250 à 300 cc.; puis on agite mécaniquement pendant un quart d'heure. Le manganèse se précipite sous forme de phosphate ammoniaco-manganeux, d'un blanc plus ou moins rougeâtre. On laisse reposer, puis on filtre dans un vase à électrolyse, et on lave à plusieurs reprises avec de l'eau ammoniacale au 1/3.

Le précipité de phosphate ammoniaco-manganeux est redissous sur le filtre par HCl. On fait ensuite bouillir, et on dose, en solution neutre, le manganèse par le permanganate de potassium.

Dosage du nickel et du cobalt. — La solution filtrée, contenant les phosphates doubles de nickel et de cobalt, est électrolysée au moyen d'un courant de 0,5 ampère et 3 volts.

Le dépôt obtenu en une nuit est brillant, métallique et très adhérent. En fin d'électrolyse, on augmente l'intensité du courant jusqu'à 1 ampère. Le cône est ensuite lavé à l'eau, à l'alcool, séché et pesé.

On obtient ainsi la somme des deux métaux (Ni, Co).

On redissout ensuite le dépôt dans l'acide nitrique ; on fait bouillir ; on opère la séparation du nickel et du cobalt par

(1) Ce dépôt s'obtient facilement en électrolysant pendant 4 ou 5 minutes une solution de nitrate de cuivre.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 442.

la méthode à l'azotite de potassium, dans les conditions connues. Le précipité jaune d'azotite double de cobalt et de potassium obtenu est redissous dans HCl ; puis la solution est portée à l'ébullition, jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses. On ajoute ensuite 25 cc. de la solution de phosphate d'ammoniaque et 100 cc. d'ammoniaque à 22° Baumé. On étend à 250-300 cc., et l'on électrolyse dans les conditions indiquées précédemment. Le dépôt de cobalt brillant est lavé, séché et pesé. Par différence, on a le nickel, qu'on peut doser directement aussi.

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — L'arsenic ou l'antimoine sont, d'abord, recherchés qualitativement à l'aide de l'appareil classique de Marsh, La solution de cuivre ou de matte est introduite dans l'appareil, lequel, après avoir été purgé complètement d'air, a été essayé à blanc.

L'arsenic ou l'antimoine ayant été ainsi décelés, on peut les doser très facilement par la méthode qui a été décrite ici-même (1) par M. A. Hollard, laquelle donne de très bons résultats.

Pour ce dosage, on prend 5 gr. de cuivre ou de matte.

(*A suivre*).

Recherche et caractérisation des huiles siccatives et des huiles d'animaux marins dans les mélanges,

Par M. G. Halphen.

On sait, depuis les travaux d'Hasura, que les huiles végétales doivent leur siccativité à deux corps inconnus jusqu'ici : l'acide linoléique et l'acide linolénique (ce dernier exerçant l'influence la plus marquée) et que la présence de ces deux corps peut être mise en évidence par oxydation des acides gras liquides au moyen du permanganate de potasse agissant en solution alcaline.

Toutefois, cette méthode de recherche, longue et laborieuse, ne peut être employée utilement dans l'analyse courante.

Le même auteur a montré qu'en faisant agir le brome en solution acétique sur les acides liquides de l'huile de chènevis, on obtient un précipité formé d'acides tétrabromolinoléique et hexabromolinolénique ; mais ce savant ne paraît pas avoir tiré de ce fait les conclusions analytiques qu'il comporte.

Au cours d'études sur les huiles, j'ai été amené à reprendre les travaux d'Hasura et à faire agir le brome en solution acétique, non pas sur les acides fluides, toujours longs à préparer, mais

1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1900*, p. 328.

sur les glycérides eux-mêmes, et j'ai pu constater que la plupart des huiles siccatives donnent, dans cet essai, des précipités solides en inégales proportions.

Comme la dissolution des huiles dans l'acide acétique cristallisable exige parfois des quantités considérables de ce réactif, et comme, malgré tout, il n'est pas toujours possible de préparer avec cet acide, à la température ordinaire, des solutions limpides, j'ai cherché, avant d'aller plus loin, à obtenir une solution acétique claire, n'exigeant pas de grandes quantités de dissolvant.

Je me suis adressé, pour cela, à des substances jouissant de la double propriété d'être solubles dans l'acide acétique et dans l'huile. L'acide oléique m'a donné de bons résultats. La liqueur d'essai était composée de 5 volumes d'acide acétique cristallisable, 1 volume d'acide oléique et 1/2 volume de brome pur, et l'on ajoutait, à 1 cc. du corps gras, 15 cc. de ce réactif, auquel on était arrivé à donner beaucoup de sensibilité en le saturant d'acide stéarique. Toutefois, le réactif ainsi modifié a l'inconvénient de se troubler par le froid, de produire des séparations et d'être, en somme, assez difficile à préparer toujours identique à lui-même.

En substituant à l'acide oléique la nitrobenzine, on obtient un réactif qui est également très sensible, qui ne varie pas avec la température et qui a une composition chimique bien définie.

La plupart des essais relatés plus loin ont été effectués comparativement par les trois réactifs dont il vient d'être question ; ils ont toujours fourni des indications du même ordre, savoir :

1° Formation plus ou moins rapide de précipités inégalement abondants, lorsqu'on opère avec les huiles siccatives, comme celles de lin, de chènevis et de noix ;

2° Absence de précipité avec les huiles végétales non siccatives, comme les huiles d'olive, de coton, de sésame, d'arachide, de ricin, etc.

3° Précipitations parfois lentes dans les mélanges d'huiles siccatives et d'huiles non siccatives.

Si l'on observe que, d'une part, les volumes des précipités ainsi formés varient avec la siccativité des huiles expérimentées et que, d'autre part, l'huile d'œillette ne donne aucun précipité dans cet essai, on est amené à penser que celle-ci ne doit pas renfermer notablement d'acide linolénique. En fait, de toutes les huiles siccatives, c'est elle dont les acides fluides absorbent le moins d'iode, ce qui peut être attribué ou à la présence d'une grande quantité d'acide oléique, ou à l'absence d'acide linolénique. Mais

comme, dans l'essai à l'élaïdine, l'huile d'œillette n'éprouve aucune solidification, qu'elle agit d'ailleurs avec énergie pour retarder la solidification des huiles non siccatives dans l'essai à l'élaïdine, on est conduit à admettre comme probable la dernière hypothèse et à supposer, par suite, que le précipité insoluble est un dérivé bromé formé aux dépens des composés linoléniques. En fait, ce corps, dont nous nous proposons de faire ultérieurement l'étude, se présente, quand il est purifié, sous forme d'une poudre blanche, fusible à température relativement élevée et contenant du brome.

Aussi, grand a été mon étonnement lorsque, soumettant à l'essai de la liqueur bromée les huiles de poisson, j'ai constaté que, comme les huiles siccatives, elles fournissent des précipités et que quelques-uns de ces précipités sont beaucoup plus importants que le précipité fourni par l'huile de lin pure.

En raison de l'inégale aptitude que possèdent les huiles végétales et animales à haut indice d'iode à fixer l'oxygène de l'air, on doit supposer que leurs matériaux constitutifs sont différents. J'ai donc commencé à rechercher l'identité ou la non-identité des produits précipités.

A cet effet, on a jeté sur filtre les précipités bromés fournis, d'une part par l'huile de lin, d'autre part par l'huile de poisson ; on a arrosé avec de l'éther sulfurique, afin d'éliminer l'excès de liquide bromé, et on a exprimé les filtres entre des doubles de papier Joseph, jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus taché.

Après une exposition de deux heures à l'air libre, on a retiré des filtres des masses poisseuses, qu'on a traitées à une température voisine de celle de l'ébullition, et en agitant souvent, par du tétrachlorure de carbone, en employant 2 cc. 5 de dissolvant par décigramme de précipité.

Les solutions ainsi obtenues possèdent, après filtration, des caractères bien différents : celle qui provient de l'huile de lin est absolument limpide : par le refroidissement, elle se trouble progressivement, en abandonnant un précipité gélatineux qui a un peu l'aspect de l'alumine précipitée et qui, avec le temps, se rassemble au fond du tube à essais, où il occupe plus du tiers du volume du liquide.

Avec l'huile de poisson, on obtient, au contraire, une solution opaline, à reflets blancs sur les parois du tube ; cette solution s'opalise encore davantage par le refroidissement et n'abandonne qu'une trace de précipité à aspect brillant et lamellaire.

Pour établir si cette différence est due à une inégale solubilité causée par la présence de composés liquides abandonnés par

le réactif bromé, on a répété cette même expérience en opérant sur des précipités préalablement purifiés par dissolution dans un excès de tétrachlorure de carbone et précipitation par un égal volume d'alcool absolu. En opérant à quatre reprises successives la dissolution des précipités dans le tétrachlorure de carbone, reprécipitant par l'alcool absolu et filtrant, on a obtenu, en définitive, des précipités n'abandonnant plus de quantités sensibles de dérivés bromés poisseux, et, en les dissolvant dans le tétrachlorure de carbone, à raison de 2 cc. 5 de ce liquide par décigramme de matière, on a observé les mêmes différences qu'en opérant sur la matière brute.

On a donc jugé inutile cette purification et l'on a étudié directement, comme il vient d'être dit, d'une part, les composés bromés fournis par les huiles végétales siccatives, d'autre part, les composés bromés produits aux dépens des huiles d'animaux marins. Mes prévisions se sont pleinement confirmées : les huiles végétales de lin, de chènevis, de noix et de bois ont donné, avec le tétrachlorure de carbone, des solutions claires et limpides, se troublant par refroidissement et abandonnant à la longue un précipité gélatineux plus ou moins important. En général, au bout d'une demi-heure le précipité est apparent, mais, avec l'huile de chènevis, il faut plusieurs heures de repos pour obtenir un précipité beaucoup moins important qu'avec les huiles de lin et de noix. Ce précipité est souvent peu opaque, de sorte qu'il faut agiter le tube ou l'incliner pour l'apercevoir. Il suffit d'être prévenu de ce détail pour que sa présence ne puisse passer inaperçue.

Avec les huiles d'animaux marins (huiles de phoque, de baleine, de foie de morue, de foie de requin, de spermacéti), les liquides sont toujours opalescents et n'abandonnent que des traces de précipité cristallin, qui ne peuvent, en aucun cas, être confondus avec les précédents.

(*A suivre*).

Rapport existant entre l'humidité et le poids naturel du blé.

Par M. Marion, ingénieur des arts et manufactures.

On sait qu'on entend par poids naturel d'un blé le poids d'un hectolitre de ce blé. Un blé très humide a un poids naturel faible ; car, étant peu coulant, il se tasse mal dans l'appareil de mesure servant à cette détermination.

La connaissance du poids naturel est une donnée très importante dans les transactions commerciales, un blé étant d'autant

plus lourd, qu'il est sec, gros de grain et par suite à fort rendement. On a construit des appareils de laboratoire nécessitant une faible quantité de grains pour déterminer le poids naturel ; mais aucun d'eux n'a donné de résultats satisfaisants. Aussi cette recherche ne peut s'effectuer qu'à la réception, une fois le marché conclu.

Or, le poids naturel d'un blé marchand, c'est-à dire ne présentant aucun défaut grave entraînant une importante dépréciation, oscille entre 81 et 75 kil. environ, et l'humidité, pour de pareils blés, offrant très peu d'écart, ne peut renseigner sur ce poids, bien qu'elle le modifie par son excès. Il doit donc exister une relation entre ces deux quantités.

On entend par humidité d'un blé la perte de poids subie par 100 gr. de grains broyés grossièrement, c'est à-dire réduits en boulange, après un passage suffisant à l'étuve, à la température de 100 à 105 degrés. Nous avons pensé, puisque l'humidité était un facteur susceptible de modifier le poids naturel, qu'il importait principalement de considérer l'humidité extérieure du grain d'après ce que nous venons de dire.

A cet effet, nous avons scindé la recherche de l'humidité, faisant, pour chaque blé, deux analyses : l'une sur 5 gr. de blé réduit en boulange, l'autre sur 5 gr. de grains de blé non broyés ; nous appellerons la première humidité, l'humidité totale ; la seconde l'humidité externe. Le séjour à l'étuve de ces deux prélèvements de 5 gr. a été le même, c'est-à-dire le temps nécessaire à la boulange pour arriver à complète siccité, soit 6 à 8 heures. Nous avons obtenu ainsi deux séries de résultats, pour des blés dont nous avons déterminé le poids naturel au moment de la réception (ce poids était la moyenne d'un grand nombre d'essais). De plus, pour avoir une échelle étendue dans les humidités et les poids naturels, nour nous sommes adressés à des blés étrangers de provenances très diverses : blés blancs, blés roux, blés tendres, blés glacés, plantés et récoltés dans des climats très différents, tels que la Sibérie, les Etats-Unis, la Californie, le Chili, la Plata, les Indes, l'Algérie ; nous avons pu établir le tableau suivant :

Poids naturel	Humidité totale	Humidité externe	Différence des deux humidités
83 à 80 kilogr.	10.80 p. 100	8.83 p. 100	1.97 p. 100
80 à 78 —	12.35 —	10.63 —	1.72 —
78 à 77 —	12.41 —	10.83 —	1.58 —
77 et au-dessous	12.84 —	11.45 —	1.39 —

On voit, d'après cela, la confirmation de notre énoncé du début : plus un blé est humide, plus le poids naturel est faible ; on

remarque, de plus, que la différence entre les deux humidités est directement proportionnelle au poids naturel.

Aussi, d'après cette étude, il est important pour le minotier de faire la recherche de l'humidité du blé sous ces deux formes. En fixant régulièrement dans un tableau les poids naturels en regard de la différence des humidités, on peut établir, pour une même région, des moyennes permettant de fixer le poids par la recherche des humidités.

Cette façon d'envisager l'humidité d'un blé est, croyons-nous, susceptible de rendre des services à la minoterie, qui, de jour en jour, reconnaît l'utilité d'avoir recours aux essais en laboratoire.

Recherche microchimique du magnésium,

Par M. M.-E. Pozzi-Escot,
Ingénieur-chimiste aux laboratoires de recherches scientifiques de M. G. Jacquemin.

On vient d'adresser de vives critiques à la méthode de caractérisation microchimique du magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, proposée par H. Behrens, puis par S Treug, méthode que nous avons reproduite dans nos derniers travaux, après l'avoir mise à l'épreuve d'une assez longue pratique.

Les critiques s'appliquent à la réaction telle que l'a proposée H. Behrens et qui se trouve signalée dans toutes les publications parues depuis, en particulier dans les ouvrages de MM. H. Behrens et L. Bourgeois, Ad. Carnot, A. Ditte, et que nous avons nous-même publiée dans notre ouvrage intitulé : *Analyse qualitative microchimique* » (1900, p. 15).

Nous conseillons la précipitation du magnésium à l'état de phosphate par la méthode classique : addition de chlorure ammonique, de phosphate alcalin et d'ammoniaque. Ce procédé est, dit-on, défectueux, parce que le précipité obtenu serait presque amorphe et ne conviendrait pas toujours aux réactions micro-chimiques.

Nous avions toujours considéré la réaction précédente comme une des plus utiles, et nous l'appliquons très fréquemment ; aussi, avons-nous été quelque peu surpris des critiques dont elle est l'objet.

N'oublions pas le but poursuivi par le micro-chimiste et la technique qu'il a instituée à cet égard.

La réaction, telle qu'on la modifie aujourd'hui, se borne à précipiter le magnésium par un phosphate, en présence du chlorure d'ammonium et en l'*absence d'ammoniaque libre*. On sait que Streug

a proposé l'application de la chaleur à la réaction primitive de Behrens, dans le but de favoriser la formation de gros cristaux. La réaction nouvellement proposée s'appuie sur cette donnée, car elle considère que l'élévation de température n'a d'autre but que d'éliminer l'ammoniaque.

Cette affirmation est erronée.

Il est certain que l'addition pure et simple de phosphate alcalin et de sel ammoniac donne de fort belles cristallisations ; mais la réaction est, par contre, moins sensible, plus sujette à caution en présence de certaines bases étrangères, que l'addition d'ammoniaque a l'avantage d'éliminer.

D'autre part, nous affirmons que la précipitation du magnésium *à froid*, en présence du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque libre, dans les conditions normales de la technique micro-chimique, c'est-à-dire avec des solutions suffisamment étendues (par exemple au 1/5000 et au 1/10000) de sulfate de magnésium, donne lieu à du phosphate ammoniaco-magnésien *cristallin*. Cette réaction est plus sensible que celle qu'on propose aujourd'hui ; on retiendra cependant cette dernière, qui a l'avantage de donner de belles cristallisations, même en solution concentrée.

Dosage de l'alcool éthylique par la méthode de M. Nicloux

Par M. M.-E. Pozzi-Escot,
Ingénieur-chimiste aux laboratoires de recherches de M. G. Jacquemin.

M. Nicloux a proposé, il y a quelques années (1), une méthode de dosage de l'alcool, qui paraît séduisante au premier abord et qui, même avec ses imperfections et ses défauts, mérite d'être connue, car elle peut rendre des services dans certains cas spéciaux, par suite de sa grande sensibilité. Cette sensibilité est exquise, malheureusement elle n'est pas un critérium certain de la présence d'alcool éthylique, et, même pour l'alcool éthylique pur, l'exactitude de la méthode reste douteuse.

C'est une méthode de dosage volumétrique, jouissant, par suite, de tous les avantages de ces procédés ; elle repose sur l'action réductrice qu'exerce l'alcool vis-à-vis de l'acide chromique et des chromates en solution acide.

La liqueur type renferme 19 gr. de bichromate de potassium par litre, et 1 cc. de cette solution, versé dans 5 cc. du liquide alcoolique à doser, préalablement acidulé très fortement par de

(1) Voyez *Annales de chimie analytique, 1896*, p. 445.

l'acide sulfurique, correspond à 0 gr. 001 d'alcool éthylique par litre. On voit, sans qu'il soit nécessaire d'insister d'avantage, la sensibilité théorique que peut atteindre la méthode avec des solutions d'*alcool éthylique pur*, cette restriction étant absolument indispensable. Le virage est très net ; on opère à chaud.

La méthode de M. Nicloux a été imaginée dans le but de servir aux recherches microbiologiques, où l'on a souvent à doser de très faibles quantités d'alcool éthylique. Malheureusement, très séduisante en théorie, la méthode de M. Nicloux ne répond pas du tout à son but : c'est précisément là où elle serait applicable que la méthode est en défaut. « Rien ne dit, écrit M. Duclaux, que l'alcool soit le seul réducteur possible du bichromate, dans les conditions étudiées. M. Nicloux s'est assuré que l'aldéhyde était sans action, mais il n'a pas cherché si les autres alcools ne se comportent pas comme l'alcool ordinaire. »

Désireux d'appliquer la méthode Nicloux à des recherches spéciales, nous l'avons soumise à une série d'essais de vérification, desquels il résulte *que tous les alcools qu'on peut rencontrer dans les liquides fermentés agissent identiquement à l'alcool éthylique*, et que, d'autre part, *l'aldéhyde, lui-même, quoi qu'en dise M. Nicloux, agit comme réducteur.*

Enfin, même avec l'alcool éthylique rigoureusement pur, une série d'essais, pour être comparables, doivent être faits dans des conditions rigoureusement identiques, et en se conformant à ces conditions, on constate souvent une discordance complète dans les résultats. Il se produit quelque chose d'analogue au dosage du sucre par la liqueur de Fehling.

Albumine urinaire normale,

Par M. A. Bellocq.

Lorsqu'on considère la composition admise des liquides de l'organisme animal, on fait cette remarque qu'ils contiennent tous de l'albumine, suivie de cette autre que l'urine échappe à cette règle.

Je me propose de présenter la preuve que l'urine est un liquide albumineux comme les autres, et, de la constance de l'albumine dans un liquide qui n'a pas semblé appelé à en contenir, naîtra l'hypothèse, peut-être fertile, que cette albumine est la plus répandue, celle qu'on rencontre partout, et qu'elle constitue, non le premier, mais le second avatar de la matière protéique.

Des considérations se feront jour, des inductions nouvelles

s'imposeront dans la suite. Il importe aujourd'hui de préciser, avec la rigueur possible à l'exposition écrite, la normalité de l'urine humaine, afin de ne pas confondre l'albumine normale avec celles qui, par leur origine, pourraient être différentes :

« Limpidité permettant de lire sous une épaisseur de 20 centimètres (pièce de monnaie au fond d'une éprouvette). Réaction franchement acide. Couleur avoisinant III de la gamme de Vogel. Densité 1,018 à 1,024. Volume de 24 heures, réparti en 6 ou 7 mictions : 1,200 à 1.500. Aucune de ces mictions ne se prend en trouble lactescent par refroidissement à 10 degrés. Mousse peu persistante par agitation. Pas de louche apparent par le réactif de Tanret. Déviation polarimétrique nulle (1) ».

Ces caractères répondent du bon état du sujet et de l'excellence de son régime : il y en a de plus importants.

Quand on dit que l'urine normale est limpide, on ne fait que hasarder une appréciation toute relative, l'urine normale refroidie étant toujours plus ou moins louche.

I. — Versons le volume de vingt-quatre heures dans un matras et portons au-dessus d'une source de chaleur très douce ; le louche normal uniforme se déchire et se rassemble en grands nuages, flottant et se mouvant en liqueur vraiment claire. La netteté maxima de ces nuages s'établit vers 30 ou 40 degrés, et un trouble plus accusé que le trouble initial survient uniforme et permanent à température plus haute. Ces nuages doivent être, vers 30 degrés, bien homogènes et diaphanes, et leurs opacités relatives ne doivent reconnaître d'autre cause que l'épaisseur du plan. Ils ne doivent pas présenter à l'œil des stries, filaments, lambeaux, points blancs ou colorés. Ces conditions étant réunies, le microscope ne montre que des granulations uriques, des menus cristaux d'acide urique, parfois des cristaux d'oxalate de chaux, des cellules épithéliales rares, distantes. Une urine contenant des cellules épithéliales nombreuses, libres ou imbriquées, réunies ou non sur un stratus amorphe filamenteux, sera suspecte ; elle sera anormale si, comme il arrive presque toujours dans ce cas, on découvre des leucocytes.

En effet, la diapédèse des éléments figurés de la lymphe et du sang à travers des revêtements sains n'étant pas admise. la présence de ces éléments et des globules du pus, quelque petit que soit leur nombre, témoigne d'un état général pathologique ou d'un état traumatique ou microbien de la muqueuse, se compliquant d'un apport anormal d'albumine concomitante. D'autre

(1) Je reviendrai sur ce dernier point.

apport anormal, les lambeaux blanchâtres, coagulés, aplatis et à bords nets, les lambeaux plus mous, floconneux et à bords vagues qui font rechercher les spermatozoïdes et enfin les spermatozoïdes eux-mêmes.

La normalité de l'urine étant ainsi établie, voici quelques expériences :

II. — Choisissons une urine des plus limpides, qui réponde le mieux à toutes les conditions de normalité, et dont le sédiment, à peine visible à l'œil nu, ne contienne pas d'oxalate de chaux au microscope. Dans une éprouvette de 300 cc., placée devant une fenêtre très claire, les autres baies de lumière étant closes, je verse le mélange suivant : urine normale, 50 cc. ; solution saturée d'acide citrique, 7 cc. ; solution iodo-mercurique du réactif de Tanret, 3 cc. ; le mélange paraît limpide. Je pose alors l'entonnoir-goutte (1) sur l'éprouvette, en l'inclinant de manière que son extrémité touche la paroi, et je le remplis d'urine. Celle-ci coule sur le mélange plus dense en nappe distincte, et j'ai deux zones bien tranchées : l'une, inférieure, louche ou trouble, bien que diluée ; l'autre, supérieure, limpide. La différence par comparaison des couches superposées en section nette est frappante.

Les conditions de normalité de l'urine et les précautions de l'expérience sont telles que j'attribue ce trouble à l'albumine normale. Néanmoins, je plonge l'éprouvette dans l'eau à 80 degrés ; loin de s'atténuer ou de disparaître, la différence s'affirme (2).

III. — Mélangeons le volume de vingt-quatre heures d'urine normale avec 0 gr. 50 de bioxyde de manganèse exactement divisé et abandonnons au repos pendant douze heures dans un grand verre à précipiter. La liqueur qui surnage le dépôt noir, filtrée, qui représente l'urine séparée de son albumine et de la majeure partie de l'acide urique, ne donne pas de disque par contact acéto-citrique et fournit par le tannin un trouble de réaction paresseuse et tardive, soluble à chaud, soluble par addition d'alcool.

Le dépôt noir, recueilli dans un flacon et additionné de solution saturée de SO^2 et de 30 p. 100 d'alcool à 85° fortement citri-

(1) J'appelle entonnoir-goutte un entonnoir ordinaire à l'extrémité duquel j'ai ajouté, au moyen d'un tube en caoutchouc, un compte-gouttes capillaire des pharmacies ; en raccourcissant l'entonnoir par le bas et le compte-gouttes par le haut, j'ai donné le moins de hauteur possible à ce petit appareil, indispensable à cette expérience.

(2) Cette seconde expérience rend hommage au réactif de Tanret et établit la supériorité de la superposition sur la juxtaposition.

que, se décolore et s'offre sous l'aspect d'un mucilage blanchâtre. Jeté sur un filtre, il donnera l'albumine normale souillée d'acide urique, et le filtratum alcoolique ne précipitera pas le tannin (1).

L'expérience qui suit, simplification de celle que j'ai publiée en octobre 1899 (*Journal de pharmacie et de chimie*), en ce sens qu'elle n'exige pas d'appareil spécial, est sensible et significative

IV. — Dans une éprouvette de 500 cc., je verse un demi-litre d'urine normale, traitée par un très faible excès de potasse caustique en solution dans l'alcool (exempte de carbonates) ; quand le précipité terreux est bien tassé, je laisse tomber dans l'éprouvette, doucement et un à un, de gros cristaux d'acide citrique (20 gr.). Ceux-ci s'étalent en solution limpide, presque incolore, paraissant refouler le précipité terreux, le dissolvant en réalité, allant par diffusion à la limpidité totale, s'ils ne rencontraient l'albumine dans leur marche ascendante ; les urates, graduellement décomposés, abandonnent sans trouble préalable un acide urique de cristallisation lente, cristaux nets qui gagnent le fond.

Le disque opaque insoluble de l'albumine persiste aussi longtemps qu'il est fixé par des traces de phosphates et d'acide urique ; avant d'être dégagé de ces éléments, il s'amoindrit sous l'action coagulante de l'acide citrique, perd son ampleur, qui est le premier des caractères de sa substance et paraît se réduire à rien. L'observation soutenue permet de suivre les débris, les uns au fond, entraînés par l'acide urique ; les autres à la surface, enlevés avec des phosphates par leur densité propre ; le microscope aide à les reconnaître. Rarement, par le procédé que je viens de donner, souvent par le procédé acéto-citrique, dans des conditions de stabilité parfaite et en l'absence de carbonates, il arrive que le disque, lesté par un noyau d'acide urique ou de phosphates, se repliant sur lui-même, forme boule dans la zone de séparation mi-partie acide et alcaline. Le point qui fut le disque reste alors sous les yeux aussi longtemps que la patience de l'observateur le permet. Tel un fin tissu de soie de grande surface, qui disparaîtrait dans le creux de la main, une toile arachnéenne qui se perd dans un froissement.

Durant une laborieuse pratique de quatorze années, cette réaction, journellement appliquée sous le nom de contact acéto-citrique, n'a jamais fait défaut dans les urines normales ou subnormales. Dans les urines pathologiques, dans les cas d'abolition à peu près complète de vitalité où les phosphates terreux manquaient comme le chlorure de sodium, j'additionnais l'urine

(1) Cette expérience crée le réactif tannique formulé plus loin.

d'une solution acide de phosphate de chaux. Le disque ressortait toujours très haut, de hauteur anormale. (Mai 1900.)

Cependant, plusieurs faits me donnaient à penser que la précipitation était incomplète, et l'emploi du réactif suivant vint confirmer mes soupçons :

Réactif tannique :

Tannin	5 gr.
Acide acétique cristallisable	10 cc.
Alcool à 60°Q.S. pour.	100 cc.

réactif et liquide à essayer parties égales ; le mélange est trouble, si le liquide contient de l'albumine.

Ce réactif très sensible et un autre réactif *neutre*, de sensibilité absolue, précisèrent mes recherches, me permirent de doser *en nature* l'albumine dans l'urine normale et d'isoler l'albumine pathologique ; je ferai connaître ces dosages quand celles de leurs conséquences chimiques qui me paraissent immédiates, dans l'ordre animal et végétal, et que j'étudie depuis un an, seront toutes fixées ou en partie reconnues vaines (Janvier 1901).

Cette année, je constate ceci :

Indépendamment des albuminoïdes en suspension — deux albumines concourent à la composition de l'urine normale. Ces deux albumines sont bien distinctes et rigoureusement séparables.

Je recherche quelle est la place de ces deux albumines dans l'urine pathologique (albuminurie), et si elles y sont seules ; en d'autres termes :

L'urine pathologique diffère-t-elle de l'urine normale, par le nombre ou seulement par la quantité des albumines ?

Quand ce problème sera résolu, par les multiples parallélismes que j'ai mis en jeu, j'ai l'espoir que la première partie de l'histoire générale des albumines sera près d'être faite.

Je l'entrevois simple et courte. (Décembre 1901.)

Analyse d'un antiseptique pour bière.

Par M. Ferdinand Jean.

Nous avons reçu de Belgique un échantillon d'un antiseptique pour bière, constitué par un liquide jaune à réaction fortement acide.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

Résidu sec à 100 degrés.......	1,62	p. 100 cc.
Résidu fixe au rouge..........	0,96	—
Acide chlorhydrique	14,160	—
Acide hydrofluosilicique	89,800	—
Chlorure ferrique............	0,386	—
Silice.....	0,060	—
Alumine....................	0,020	—
Traces de sels de chaux et impuretés	0,520	—

Eau, quantité suffisante pour faire 100 cc.

Sur le dosage de l'azote,

Par M. E. Durand, assistant au Laboratoire cantonal de chimie agricole de Genève.

M. F. Jean (1), dans le précédent numéro de ce Recueil, a publié une note sur le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl, et il a signalé l'appareil utilisé en Autriche pour effectuer les dosages.

Je crois intéressant de faire connaître aux chimistes l'appareil que nous employons dans notre laboratoire dans ce but.

Cette manière de procéder nous a été préconisée par M. Robert Chodat, professeur à l'Université de Genève ; elle n'est autre que celle qu'il a vu pratiquer dans le laboratoire de Kjeldahl à Copenhague. J'ignore,du reste, si ce mode opératoire a été publié.

Elle consiste simplement dans l'emploi d'un ballon de cuivre pour la distillation.

Ce ballon, de 800 cc. de capacité, est fait d'une seule pièce de cuivre (2) ; il a la forme des ballons de verre et me semble préférable à la fiole de fonte décrite par M. F. Jean. Si l'on a conduit l'opération avec soin, c'est-à-dire si le mélange neutralisé n'occupe pas un volume supérieur à 400 cc., aucun accident n'est à craindre ; le ballon de cuivre communique avec le refrigérant par l'intermédiaire du condenseur à boule de Kjeldahl-Stutzer. L'appareil ainsi monté est simple et commode à manier.

La première partie du dosage se fait comme d'habitude. Cependant l'emploi du mercure comme oxydant et sa précipitation par l'hypophosphite de soude est à condamner, car le cuivre du ballon réduit le précipité, et, pendant la distillation, un peu de mer-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p, 441.
(2) Il est construit par M. Aug. Dannhauer, de Genève.

cure métallique passe dans la solution titrée ; si l'on emploie le mercure, il est alors préférable de le précipiter par le sulfure de potassium, mais cette méthode présente des inconvénients, et la plupart des chimistes l'ont abandonnée.

Je recommanderai donc de se servir des méthodes d'oxydation au sulfate ou au bioxyde de cuivre, qui suppriment l'emploi du sulfure de potassium et du mercure.

Recherche de l'acide salicylique dans les aliments,

Par M. Henri Taffe.

Dans un travail original fort intéressant, paru dans le numéro de novembre 1901 des *Annales de chimie analytique*, sous la signature de MM. L. Portes et A. Desmoulières, il est dit textuellement ceci (page 404). « Le liquide filtré (*renfermant les tannins « des fraises*) a été agité avec un mélange à parties égales « d'éther et d'éther de pétrole ; le mélange éthéro-pétrolique a « fourni un résidu donnant, avec quelques gouttes de solution « de perchlorure de fer à 1/1000, une coloration brun-noir « n'ayant rien de commun avec la coloration violette du sali- « cylate de fer. Notons en passant que ce dernier essai vient à « l'encontre des idées ordinairement admises ; *l'éther ordinaire et « l'éther de pétrole sont, en effet, loin de mettre complètement à l'abri « de l'entraînement de certains tannins* ».

Si les auteurs cités avaient usé de ma méthode de recherche de l'acide salicylique, improprement dénommée *méthode allemande*, avec la rigueur nécessaire, c'est-à-dire s'ils s'étaient reportés à mon mémoire original (*Bull. Soc. chim.*, 20 décembre 1886 et *Moniteur scient. Quesneville*, février 1901), ils eussent vu que j'avais proposé d'ajouter de l'éther de pétrole à l'éther éthylique pour le déshydrater et l'empêcher de s'hydrater à nouveau à dose nuisible.

Dans le même mémoire, je proposais d'user *d'un mélange à volumes égaux, par exemple, des deux éthers*. Un tel mélange, additionné de nouvel éther de pétrole, peut louchir encore, ce qui indique qu'il n'était pas suffisamment anhydre.

Il convient donc, si le genre de recherche l'exige, de procéder à l'extraction de l'acide salicylique avec un mélange éthéré plus riche en éther de pétrole, mélange qui, à mesure qu'il s'appauvrit en éther éthylique, s'appauvrit parallèlement en eau résiduelle et est de plus en plus impropre à dissoudre les matières tanniques susceptibles de fausser la réaction colorée du salicylate de fer.

En résumé, on peut opérer ainsi : agiter fortement le liquide supposé salicylé avec un mélange à parties égales des deux éthers, et ensuite, pour faciliter la résolution de l'émulsion plus ou moins fluide obtenue, mélanger doucement l'ensemble, en s'aidant d'une baguette de verre, à de l'éther de pétrole seul en quantité suffisante.

Après séparation, par décantation ou autrement, du liquide éthéré surnageant (lequel ne doit pas louchir par une nouvelle addition d'éther de pétrole), et si l'extraction plus complète de l'acide salicylique est nécessaire, en vue de son dosage, par exemple, nouvelle addition d'éther de pétrole à l'émulsion, agitation, décantation, et ainsi de suite jusqu'à épuisement d'acide salicylique de la substance analysée.

Dosage des acides volatils dans les vins,

Par M. J. Dugast, directeur de la station agronomique d'Alger.

Je ferai une simple remarque au sujet de l'article de M. Curtel, paru dans ce Recueil (1).

1° Cause d'erreur provenant de la décomposition des sels formés par les acides volatils (acétate de potasse, etc...).

Il est clair que la méthode indirecte (dosage par différence entre l'acidité totale et l'acidité fixe) n'est pas plus exacte que la méthode directe (dosage des acides volatils dans le liquide distillé).

Les acides fixes sont dosés trop faibles d'une quantité égale à la proportion des acides volatils mis en liberté. Il y a exactement compensation. J'ajouterai qu'avec la méthode de distillation dans un courant de vapeur d'eau, en présence du bitartrate de potasse ou de l'acide tartrique, l'acétate de potasse est intégralement décomposé.

2° Cause d'erreur provenant de la décomposition des éthers. Distillé dans les mêmes conditions, l'acétate d'éthyle n'est pas absolument fixe, et la méthode par différence permet de tenir compte de cette cause d'erreur. Mais cette décomposition est limitée et peut être négligée dans la plupart des cas.

Dans la pratique, la méthode directe et la méthode indirecte donnent sensiblement les mêmes résultats.

Cette dernière méthode est, du reste, utilisée depuis fort longtemps dans plusieurs laboratoires.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901,* p, 361.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Localisation et dissémination de l'antimoine dans l'organisme. — M. G. POUCHET (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 30 septembre 1901). — Les essais relatifs à une récente affaire d'empoisonnement ont amené M Pouchet à rechercher comment l'antimoine se localise dans l'économie ; il a expérimenté sur des lapins et sur des chiens.

Dans l'espace de cinquante jours, il a administré à un lapin, en trente doses, 150 milligr. d'émétique; l'animal ayant été sacrifié, M. Pouchet a retrouvé dans l'appareil digestif une partie appréciable de l'antimoine administré ; la peau et les poils (150 gr) n'ont fourni qu'un indice d'anneau à peine visible.

Avec deux autres lapins, qui prirent, à la même dose, 350 et 400 milligr. d'émétique dans un espace de trente-deux jours, les résultats furent les mêmes : presque totalité de l'antimoine dans le tube digestif, traces dans la peau et les poils, rien dans les autres organes et dans les os.

Trois autres lapins ont absorbé, en deux cent quinze jours, 3 gr. 650 d'émétique, administré successivement aux doses de 5, 10, 50 et 100 milligr. Ces animaux ont augmenté de poids; mais, dans les derniers jours, ils présentaient de la parésie des membres postérieurs ; ils perdaient leurs poils, bien que ceux-ci fussent restés brillants, et ils présentaient des plaques rouges et excoriées, disséminées sur la peau. A l'autopsie, les organes étaient normaux ; les matières contenues dans l'intestin étaient dures, fortement concrétionnées ; les organes digestifs contenaient une notable proportion d'antimoine ; les os, le rein, le foie, la peau et les poils, les muscles ne donnaient qu'un très faible anneau ; avec le cœur et les poumons, le résultat fut douteux ; avec le cerveau, il fut négatif.

Les mêmes résultats furent observés sur le chien.

Ces expériences semblent démontrer : 1° que l'action toxique de l'antimoine, ainsi que sa localisation, ne commencent à se monrer qu'à une dose élevée, relativement aux doses correspondantes d'arsenic ; 2° que la localisation de l'antimoine est très différente de celle de l'arsenic.

M. Pouchet a encore constaté que, si l'on administre un mélange d'antimoine et d'arsenic, la toxicité de ce dernier semble accrue ; la présence de l'arsenic dans le mélange ne modifie nullement la localisation de l'antimoine ; elle rend plus précoces les manifestations cutanées et nerveuses propres à l'antimoine.

D'après M. Pouchet, l'administration d'une substance médicamenteuse active, comme le bromure de potassium, paraîtrait modifier sensiblement la symptomatologie de l'intoxication et la localisation du poison.

Recherche et dosage de traces d'antimoine en présence de fortes doses d'arsenic. — M. DENIGÈS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 28 octobre 1901). — Les méthodes classiques ne se prêtent pas à la détermination de faibles quantités d'antimoine, surtout en présence de proportions assez considérables d'arsenic, ce qui peut se présenter en toxicologie.

M. Denigès propose de recourir aux deux procédés suivants :

1° *Procédé à l'étain.* — Si l'on dissout un produit antimonial quelconque dans HCl au quart et en proportion telle que chaque cc. de solution contienne au moins 1 milligr. d'antimoine, qu'on place cette solution dans une capsule de platine et qu'on y plonge une lame d'étain épointée à son extrémité inférieure et touchant le platine, il se forme presque instantanément, sur le platine, une tache brune d'antimoine ; cette tache est d'autant plus intense et se produit d'autant plus rapidement que la solution est plus riche en antimoine. La limite de sensibilité du procédé est de *deux millièmes de milligramme* pour un vingtième de cc. de solution chlorhydrique, volume auquel il est toujours possible de ramener, par dissolution dans HCl au quart, le résidu du traitement d'un anneau antimonial par l'acide nitrique, après évaporation à siccité. Pour cette dose, la durée du contact de l'étain avec le platine doit être d'une demi-heure ; avec un contact d'une heure, on peut reculer la limite de sensibilité à un millième de milligr. pour un vingtième de cc. de solution.

Si l'on opère dans les mêmes conditions avec l'acide arsénique, on n'obtient de dépôt que si la proportion d'arsenic dépasse 5 milligr. par cc. de solution chlorhydrique, et si la durée de l'immersion est d'une demi-heure.

Les solutions renfermant à la fois de l'antimoine et de l'arsenic se comportent comme les liqueurs antimoniales et arsenicales isolées. Il est donc possible, par ce procédé, de déterminer à coup sûr 2 millièmes de milligr. en présence de 125 fois plus d'arsenic.

Pour le dosage, on procède par comparaison, en opérant pendant un même temps sur un même volume de solutions contenant des quantités connues d'antimoine.

Le zinc, communément employé pour déceler l'antimoine par dépôt sur platine, est beaucoup moins sensible que l'étain et ne convient pas en présence de l'arsenic

Procédé aux sels de cæsium. — Ce procédé est basé sur la propriété que possède l'antimoine de former un iodure double de cæsium et d'antimoine, facile à reconnaître à l'examen microchimique.

Pour appliquer ce procédé, on dissout le produit antimonial dans HCl au quart ou dans SO^4H^2 au dixième (en volume) ;

d'autre part, on fait une solution de 1 gr. d'iodure de potassium et 3 gr. de chlorure de cæsium dans 10 cc. d'eau ; on prend une gouttelette de ce réactif, sur laquelle on dépose une gouttelette de solution antimoniale ; il se forme des lamelles hexagonales, jaunes ou grenat, selon leur épaisseur, qu'on reconnaît facilement au microscope.

On peut ainsi, avec une gouttelette de 1/100 de cc., déceler 1/10.000 de milligr. d'antimoine en solution sulfurique.

En présence de l'arsenic, on peut déceler un millième de milligr. d'antimoine mélangé à 500 fois plus d'arsenic ; la dose de ce dernier corps ne doit pas dépasser 5 milligr. par dixième de cc. de solution, sous peine de voir apparaître des cristaux d'iode.

Avec ce procédé au cæsium, on peut caractériser l'antimoine des taches sur platine obtenues dans le procédé à l'étain, ainsi que celui qui est contenu dans les anneaux mixtes stibio-arsenicaux.

Dosage du platine et de l'iridium dans la mine de platine. — MM. LEIDIÉ et QUENNESSEN (*Bull. Soc. chim.* du 5 octobre 1901, p. 840). — Nous avons publié dans ce Recueil (1) le résumé d'un travail de M. Leidié, concernant l'extraction et la séparation des métaux de la *mine du platine* (ruthénium, rhodium, iridium, platine, palladium, osmium). L'application de la méthode imaginée par M. Leidié demande un temps assez long ; d'autre part, le platine et l'iridium sont les deux seuls métaux utilisés industriellement ; MM. Leidié et Quennessen ont donc cherché une méthode simple, permettant de doser exclusivement les deux métaux en question.

Cette méthode consiste à prendre 5 gr. du minerai, qu'on attaque à chaud et à plusieurs reprises par de l'eau régale (1 partie d'AzO^3H de densité = 1.32 et 3 parties d'HCl de densité = 1.18) ; les liqueurs acides sont réunies, évaporées au bain de sable jusqu'à consistance sirupeuse, puis à siccité dans une étuve à 105-110 degrés ; on reprend le résidu par un peu d'eau et l'on filtre ; on ajoute de l'azotite de sodium à la liqueur chauffée à 70 degrés, jusqu'à neutralité au tournesol ; on ajoute ensuite du carbonate de soude, jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus ; on fait bouillir et on filtre, afin de séparer les métaux autres que les métaux du platine ; on reconnaît que ces métaux sont complètement précipités et que les métaux du platine sont transformés en azotites, lorsque la liqueur filtrée ne précipite plus *à froid* par l'hydrogène sulfuré ; on fait passer dans la liqueur alcalinisée par la soude et chauffée vers 70-80 degrés un courant de chlore, qui chasse l'osmium et le ruthénium sous forme de peroxydes vola-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 54.

tils ; on neutralise par HCl, et on ajoute de nouveau de l'azotite de sodium, pour ramener à l'état d'azotites les métaux qui auraient pu passer à l'état de chlorures ; il ne reste plus dans la liqueur, indépendamment des sels alcalins, que le platine, le palladium, l'iridium et le rhodium, à l'état d'azotites doubles de sodium.

Dosage du platine. — A ce moment, au lieu de saturer la liqueur par du chlorure d'ammonium (comme dans la méthode de M. Leidié), dans le but de précipiter le rhodium et l'iridium à l'état d'azotites doubles d'ammonium insolubles, on ajoute du chlorure de potassium ; le rhodium et l'iridium sont précipités sous forme d'azotites doubles de potassium insolubles ; on filtre ; on ajoute HCl, qui transforme les azotites de platine et de palladium en chlorures ; on reprend par l'eau bouillante ; on alcalinise au moyen d'un peu de soude, et l'on porte à l'ébullition en présence d'un léger excès de formaldéhyde, de façon à précipiter les deux métaux sous forme de noir ou de métal ; on les recueille sur un filtre ; on les calcine ; on les réduit dans l'hydrogène, et on les reprend par l'eau régale ; on évapore ; on reprend par l'eau et l'on traite par un réducteur, pour transformer le chlorure palladique en chlorure palladeux ; on ajoute du chlorure d'ammonium, qui précipite le platine, lequel est dosé par les procédés connus.

Dosage de l'iridium. — Si l'on veut doser l'iridium, on partage en deux parties la liqueur de laquelle on a chassé l'osmium et le ruthénium ; l'une de ces parties est traitée par le chlorure de potassium, pour le dosage du platine, comme il est dit plus haut ; la deuxième portion est additionnée de chlorure d'ammonium ; l'iridium est précipité sous forme de chloro-iridate d'ammonium ; celui-ci est séparé par filtration, lavé avec une solution de chlorure d'ammonium et calciné ; le métal est ensuite réduit dans l'hydrogène et pesé.

On peut encore précipiter le chlorure d'iridium en saturant la liqueur par le chlorure de potassium, qui donne lieu à la formation d'un chloro-iridate de potassium ; en additionnant le liquide d'eau chlorée, la précipitation est plus rapide. Le produit de la réduction est lavé à l'eau, pour enlever le chlorure de potassium, et séché à 115 degrés.

Cette méthode de dosage donne tout le platine contenu dans la mine, qu'il soit libre ou allié à d'autres métaux. En ce qui concerne l'iridium, on ne dose que la partie qui est alliée au platine ou à d'autres métaux et qui se dissout dans l'eau régale ; quant à l'iridium qui est libre ou qui est allié à l'osmium, il reste dans ce qu'on appelle les résidus et on ne peut le doser que par la méthode de M. Leidié ; mais la méthode qui fait l'objet de la note de MM. Leidié et Quennessen est suffisante au point de vue industriel, attendu que la valeur vénale d'une mine de platine

est généralement représentée par la quantité de platine et d'iridium qu'on peut extraire par l'eau régale.

Préparation et application analytique du peroxyde de bismuth. — M. CASTETS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août 1901). — On a l'habitude de caractériser les sels de manganèse en les transformant en permanganates au moyen d'un oxydant, qui est ou l'hypobromite de soude (Denigès) ou le bioxyde de plomb (Hoppe-Seyler). L'emploi de ces deux oxydants présentant l'inconvénient d'exiger l'usage de la chaleur, M. Schneider a proposé, en 1880, de lui substituer le peroxyde de bismuth, dont il a indiqué le mode de préparation. Le mode de préparation de ce corps a été perfectionné par M. Mignot (1), qui lui a donné le nom de tétraoxyde de bismuth, sans que cette dénomination soit justifiée par l'analyse.

M. Castets, ayant, à plusieurs reprises, essayé de préparer ce tétraoxyde de bismuth selon les indications de M. Mignot, a constaté qu'on obtient difficilement des produits identiques, soit comme aspect, soit comme homogénéité. Au lieu d'opérer par voie sèche, comme M. Mignot, M. Castets opère par voie humide ; voici, d'ailleurs, comment il procède : il délaie 25 gr. de sous-nitrate de bismuth dans 100 cc. d'eau ; il ajoute, en agitant, q. s. d'HCl concentré pour obtenir une solution limpide (40 à 50 cc. environ) ; il verse dans le liquide 4 cc. de brome, puis 100 cc. de lessive des savonniers à 41° Baumé ; il fait bouillir pendant une demi-heure environ ; à ce moment, le précipité a pris une couleur brun foncé ; il éteint le feu ; il laisse refroidir et il sature l'excès de soude par l'acide carbonique ; il lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent ; il évapore le résidu au bain-marie, et il achève la dessiccation dans le vide, sur l'acide sulfurique.

En opérant ainsi, M. Castets a constamment obtenu un produit brun-foncé, homogène et de bonne conservation.

Il a analysé divers échantillons préparés par lui, et il a suivi, pour cela, la méthode suivante : il a pris 1 gr. de produit, qu'il a placé dans une capsule de porcelaine d'une capacité de 1 litre, avec 2 cc. d'alcool et 10 cc. d'AzO^3H ; il se produit de l'effervescence avec dégagement de vapeurs nitreuses ; après dissolution complète, il a ajouté 100 cc. d'eau distillée, puis il a précipité le bismuth à l'état de carbonate de bismuth insoluble, en ajoutant du carbonate d'ammoniaque pulvérisé jusqu'à cessation d'effervescence ; il a filtré, lavé à l'eau bouillante le précipité, jusqu'à ce que le filtratum ne contînt plus de carbonate d'ammoniaque ;

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, page 172.

il a desséché le précipité, qu'il a ensuite introduit avec le filtre dans un creuset de porcelaine ; il a versé dans le creuset quelques gouttes d'AzO^3H ; il a desséché à l'étuve à 100 degrés ; il a calciné au rouge sombre dans un moufle, pour transformer le produit en trioxyde de bismuth (Bi^2O^3).

Il a obtenu ainsi, pour 1 gr. de substance analysée, une moyenne de 0 gr. 922. La quantité théorique de Bi^2O^3, calculée pour 1 gr. de Bi^2O^5, étant 0 gr. 936, et, pour 1 gr. de Bi^2O^4, 0 gr. 967, on voit que le produit obtenu par M. Castets répond à la formule d'un pentoxyde de bismuth Bi^2O^5, la petite différence qui existe entre 0.922 et 0.936 tenant à ce que le produit retient des parcelles de substances solubles que les lavages ont été impuissants à enlever.

Etant en possession de ce peroxyde de bismuth, M. Castets l'a fait agir sur divers sels de manganèse, en suivant le procédé suivant : il a pris gros comme un pois de peroxyde de bismuth ; il a ajouté 1 cc. d'acide azotique concentré ; lorsque le mélange était en pleine effervescence, il a versé une goutte d'une solution de sel de manganèse ; instantanément le liquide a pris une teinte violette.

La réaction est très nette avec des solutions contenant 1/500 de milligr. de manganèse ; elle est encore appréciable avec 1/1000 de milligr., alors que, pour le procédé d'Hoppe-Seyler, la sensibilité ne dépasse pas 1/500 de milligr.

Cette réaction peut être utilisée pour l'analyse quantitative, en opérant par comparaison avec des solutions étalons de permanganate de potasse de titre connu.

Dosage du mercure dans les solutions de bichlorure, de biiodure et de cyanure de mercure. — M. MEILLÈRE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 octobre 1901). — L'emploi de papiers, de pastilles ou comprimés et de capsules pour la préparation extemporanée des solutions antiseptiques implique le contrôle fréquent de ces solutions.

Pour se rendre compte de leur composition, il n'y a pas à songer à les évaporer jusqu'à siccité et à peser le résidu, quand même on prendrait la précaution de faire l'évaporation à une température inférieure au point d'ébullition pour éviter tout entraînement ; ce mode d'essai ne serait possible que si les sels employés étaient purs, ce qui n'a pas lieu, étant donné que, pour le sublimé, par exemple, on se sert généralement, pour faciliter sa dissolution, de chlorures alcalins, d'acide tartrique ou d'acide borique.

Il est donc indispensable d'isoler le métal. Pour cela, si l'on a à essayer une solution de bichlorure ou de biiodure mercurique, on traite un certain volume de la solution par l'éther sulfurique ou l'éther acétique ; on décante la couche éthérée et on l'éva-

pore ; on se sert alors du résidu pour y doser le mercure au moyen de l'un ou de l'autre des réactifs suivants : chlorure stanneux, hypophosphite alcalin, magnésium et acide chlorhydrique, soude et eau oxygénée.

La réduction du sel doit être faite de préférence dans le tube d'une centrifugeuse ; la précipitation, le lavage, la dessiccation et la pesée s'opèrent sans difficultés dans le même tube préalablement taré. Si l'on ne possède pas de centrifugeuse, on peut opérer par simple décantation.

On peut se trouver en présence d'une solution de cyanure de mercure ou d'oxycyanure de mercure.

Le cyanure se présente généralement dans un assez grand état de pureté et sa dissolution s'opère facilement. L'oxycyanure préparé régulièrement est moins soluble et se prête moins bien à la préparation de solutions mères concentrées semblables à celles qu'on peut préparer avec le cyanure de mercure. Le produit livré par le commerce est généralement un mélange, en proportions variables, de cyanure de mercure et d'oxycyanure réel. Une petite quantité d'oxyde de mercure en excès sur la formule du cyanure suffit à assurer l'alcalinité des solutions ; ce résultat est quelquefois atteint par une addition de cyanure de potassium ou d'un autre sel à réaction alcaline.

Le cyanure de mercure peut être titré au point de vue de sa teneur en métal après transformation en chlorure. Le sel pur doit contenir 79 3 p. 100 de mercure ; l'oxycyanure théorique doit contenir 85.04 de mercure ; les oxycyanures que M. Meillère a examinés contenaient 76.8, 77.5, 77.6, 78 et 81 p. 100 de mercure.

On peut doser le cyanogène au moyen d'une liqueur d'iode en présence d'un excès de bicarbonate alcalin. Le dosage direct donne toujours des résultats erronés ; il faut traiter 10 gr. de sel par un excès d'iode (50 cc. de solution sulfhydrométrique forte à 5 p. 100, par exemple), et décolorer après quelques minutes de contact avec une solution d'hyposulfite de soude dont on a déterminé le titre avec la solution d'iode.

En présence de l'incertitude que présente l'emploi des oxycyanures de mercure du commerce et de la difficulté qu'on éprouve à dissoudre le sel contenant la quantité théorique d'oxycyanure, M. Meillère recommande, à l'exemple de M. Denigès, l'emploi du cyanure de mercure, et, toujours comme M. Denigès, il conseille d'additionner de borate de soude les solutions de cyanure, attendu que les solutions ainsi additionnées ont la propriété de mouiller l'épiderme et de ne pas attaquer les instruments.

Présence accidentelle de l'arsenic dans certains vins. — MM. IMBERT et GÉLY (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mai 1901). — Depuis quelque temps, on se sert de l'arsénite

de potasse pour détruire l'altise ; on arrose les ceps de vigne, au printemps, au moment où les bourgeons commencent à éclore, avec une solution composée de 150 gr. de ce sel pour 1 hectolitre d'eau. MM. Imbert et Gély se sont demandé si ce traitement n'aurait pas pour résultat d'introduire dans le vin une certaine proportion d'arsenic, et ils ont fait des recherches dont les résultats sont encore incomplets et qui seront ultérieurement poursuivies.

Ils ont pris, suivant les circonstances, de 500 à 2.500 cc. de vin, qu'ils ont évaporé à consistance d'extrait ; ils ont ensuite procédé à la destruction de la matière organique par le procédé de M. A. Gautier ; à cet effet, ils ont additionné l'extrait d'AzO^3H, de manière à faire une bouillie très liquide ; ils ont ensuite ajouté quelques gouttes de SO^4H^2 ; après disparition de la mousse formée, ils ont terminé la combustion au bain de sable ; ils ont neutralisé par la potasse le liquide jaune paille obtenu ; ils ont évaporé à siccité, puis ils ont calciné le résidu dans une capsule d'argent avec du nitrate de potasse et de la potasse en excès ; dès que les cendres furent redevenues blanches, et après leur refroidissement, ils les ont reprises par SO^4H^2 dilué ; ils ont chassé AzO^3H par évaporation et ils se sont assurés de sa disparition complète au moyen du sulfate de diphénylanime ; ils ont ensuite introduit le résidu dans l'appareil de Marsh.

Dans un essai portant sur un vin rouge des environs de Narbonne, MM. Imbert et Gély ont trouvé des traces d'arsenic ; dans une autre opération, portant sur une plus grande quantité du même vin, ils ont obtenu un anneau dans lequel la quantité d'arsenic pouvait être évaluée à 1/10 de milligr., par comparaison avec un tube témoin.

D'autre part, MM. Imbert et Gély se sont assurés que le vin ne contient pas normalement d'arsenic.

En définitive, d'après les essais préliminaires qu'ont faits les auteurs, le traitement arsenical de la vigne a pour effet d'introduire dans la vendange une proportion d'arsenic extrêmement faible, qui ne semble pas présenter de dangers d'intoxication.

Dosage des principes sucrés dans l'urine et dans le sang. — MM. LÉPINE et BOULUD (*Lyon médical* du 16 juin 1901. — La détermination et le dosage des divers principes sucrés pouvant exister dans le sang et dans l'urine présentent quelques difficultés.

Voyons d'abord pour l'urine : ce n'est pas un paradoxe de dire que le dosage, même de la *somme* seulement de ces principes, est, dans un grand nombre de cas, très délicat, et qu'il peut laisser une incertitude de 5 gr. par litre d'urine, c'est-à-dire, dans un

cas où l'urine renfermerait un peu plus de 50 gr. de sucre, une incertitude de près de 1/10.

Si l'on se sert du polarimètre, cette incertitude tient :

1° à ce qu'il existe dans l'urine divers principes, sucrés ou non, qui dévient à gauche la lumière polarisée, tandis que le sucre le plus abondant dans l'urine, le glucose, la dévie à droite ;

2° A ce que certains principes *non sucrés* la dévient aussi à droite, l'acide glycuronique par exemple ;

3° A ce que certains sucres la dévient à droite beaucoup plus que le glucose (le maltose la dévie trois fois plus que ce dernier) ;

4° A ce que certains sucres (certains pentoses) paraissent inactifs, bien qu'ils réduisent la liqueur cuivrique.

Si l'on emploie cette dernière, il faut tenir compte du fait :

1° que les différents sucres réduisent des poids différents de cuivre (ainsi 1 gr. de maltose réduit moins de cuivre que 1 gr. de glucose) ;

2 Qu'il existe, dans l'urine, des substances réductrices qui ne sont pas des sucres.

Si l'on a recours à la fermentation, il y a des incertitudes résultant surtout de ce qu'un même poids de sucre donne des quantités d'acide carbonique différentes, suivant les conditions dans lesquelles se fait la fermentation.

On peut donc affirmer qu'il y a parfois une véritable impossibilité à connaître, d'une manière tout à fait exacte, la somme des substances sucrées existant dans une urine, et que des erreurs de 5 p. 100 ne sont pas rares.

Aujourd'hui, nous nous bornerons à indiquer très brièvement comment on peut pratiquement procéder à la détermination des différents principes sucrés d'une urine diabétique, en se servant à la fois du polarimètre, de la liqueur cuivrique et de la fermentation. L'échantillon d'urine soumis à la fermentation ne doit pas être déféqué ; mais, pour le dosage au polarimètre et à la liqueur cuivrique, il est *nécessaire* de déféquer l'urine avec une solution d'acétate de plomb *cristallisé* (1).

PREMIER CAS, *de beaucoup le plus fréquent, celui où la somme des matières réductrices évaluées en glucose dépasse sensiblement le chiffre de sucre indiqué par le polarimètre, également évalué en glucose.* — Il est très fréquent, dans un cas de diabète grave, de trouver, par exemple, 65 gr. de glucose par litre avec la liqueur de Fehling, et 59 gr. seulement avec le polarimètre. C'est un écart de 10 p. 100 environ. Dans un cas de ce genre, si l'urine renferme de l'acétone et donne, avec le perchlorure de fer, la réaction de Gerhardt, la

(1) M. Patein a proposé de déféquer avec le nitrate acide de mercure l'urine qui sert à l'examen polarimétrique. Mais il résulte des recherches spéciales de l'un de nous (Boulud) que l'emploi du nitrate acide de mercure est absolument à rejeter, ce sel détruisant une partie du sucre.

présence de l'acide oxybutyrique est très vraisemblable. On en a la preuve en procédant de la manière suivante :

On chauffe au bain-marie, pendant quelques minutes, l'urine acidifiée avec un peu d'acide sulfurique ; puis, dans l'urine soumise au traitement précédent (qui ne lui a pas fait perdre de sucre), on dose de nouveau le sucre avec le polarimètre et la liqueur de Fehling. Si elle renferme de l'acide oxybutyrique, l'écart entre les chiffres fournis par le polarimètre et par la liqueur de Fehling *augmente* (1).

Dans une telle urine, la fermentation donne un chiffre peu inférieur à celui de la liqueur de Fehling.

Mais il se peut qu'après le chauffage sus-indiqué, il y ait, au contraire, *diminution* de l'écart entre les chiffres accusés par le polarimètre et par la liqueur de Fehling. Dans ce cas, il se peut que l'urine, avant le chauffage, ait renfermé une gluco-uréide, c'est-à-dire une combinaison de glucose et d'urée *déviant à gauche*, qui a été détruite par le chauffage de l'urine acidifiée. Nous avons eu l'occasion d'observer plusieurs urines ayant présenté cette particularité.

Deuxième cas, *assez rare, où le chiffre de sucre indiqué par le polarimètre, et compté comme glucose, est plus élevé que le chiffre de substances réductrices, comptées également comme glucose.* — Dans ce cas, pour savoir à quoi est due cette anomalie, nous chauffons, pendant deux heures, en tube scellé, à 105 degrés, l'urine acidifiée avec HCl (2). Après ce traitement, on dose de nouveau l'urine avec le polarimètre et la liqueur de Fehling. On peut constater alors, dans certains cas : 1° que la déviation à droite est devenue moindre ; en d'autres termes, que la quantité de sucre indiquée par le polarimètre est moins élevée qu'avant le chauffage : 2° que la réduction de la liqueur cuivrique est plus considérable. Cette double modification indique la présence du maltose dans l'urine. On en a la preuve absolue en faisant, avec la phénylhydrazine, le maltosazone, que nous avons en effet obtenu *dans tous les cas* où existait nettement, après le chauffage, la double modification sus-indiquée. Dans ce cas, la fermentation, faite dans l'urine avant le chauffage, donne un chiffre plus voisin de celui de la liqueur de Fehling que de celui du polarimètre.

Mais il s'en faut que la présence du maltose dans l'urine soit très commune : très souvent il y a abaissement simultané des chiffres indiqués par le polarimètre et par la liqueur de Fehling. Dans ce cas, il a pu se détruire, par le chauffage, un pentose

(1) L'explication de cette augmentation est très simple, si l'on sait que les oxybutyrates ont pour déviation — 16, tandis que l'acide libre a pour déviation — 24. En chauffant l'urine avec l'acide sulfurique, on a mis en liberté l'acide oxybutyrique ; d'où augmentation de l'écart.

(2) Il faut éviter d'employer l'acide sulfurique, qui noircirait l'urine et empêcherait l'examen ultérieur au polarimètre.

déviant à droite plus fortement que le glucose (par exemple le *l*-arabinose). Si l'urine renferme un pentose (avant le chauffage), elle donne, avec l'orcine, la réaction des pentoses.

Une autre éventualité peut se produire : il est possible qu'après le chauffage, il y ait diminution de la valeur polarimétrique, sans modification sensible du pouvoir réducteur. Dans ce cas, il se peut qu'il ait existé dans l'urine (avant le chauffage) de l'acide glycuronique conjugué, combinaison qui est détruite par le chauffage (1). On en aura la preuve en traitant l'urine par la parabromo-phénylhydrazine, qui donnera un osazone caractéristique (déviant à gauche, en solution dans la pyridine).

Après ces détails, relatifs au traitement de l'urine, nous serons brefs pour le sang, la méthode étant, en somme, la même. Seulement, vu la faible quantité de substances sucrées existant dans ce liquide, il faut opérer sur de grandes quantités de sang (environ 200 grammes). Nous le recevons dans le sulfate de soude acidifié ; nous chauffons ; nous épuisons le caillot ; le filtratum est évaporé au bain-marie ; les cristaux de sulfate de soude, broyés au mortier, sont épuisés à chaud par l'alcool fort ; celui-ci est évaporé, et l'on reprend par une quantité d'eau juste suffisante pour que l'extrait aqueux, tout en restant presque incolore, soit aussi concentré que possible, ce qui est une condition favorable pour l'examen polarimétrique.

Nos recherches ont porté principalement sur le sang des veines sus-hépatiques.

Quant à la proportion de sucre contenu dans le sang de ces veines, nous avons, naturellement, observé les plus grandes variations, suivant les conditions où se trouvaient les chiens. Le chiffre le plus bas était d'environ 1 gr. p. 100, chez des chiens inanitiés et chez des chiens soumis à l'influence de la phlorizine (2). Nous avons, au contraire, trouvé des chiffres très élevés, quelques minutes après l'assommement (fait au moyen d'un coup de maillet sur le crâne, suspendant complètement les mouvements respiratoires. Pendant la prise de sang, on pratiquait naturellement la respiration artificielle).

Mais le fait sur lequel nous désirons insister, c'est qu'il existe, dans le sang des veines sus-hépatiques, entre les chiffres du polarimètre et ceux de la liqueur de Fehling, un écart beaucoup plus considérable que celui qui a été indiqué dans le sang carotidien par MM. Hédon et Hanriot). *D'après nos résultats, cet écart peut dépasser 50 p. 100* (on sait que, dans l'urine, il dépasse rarement 5 p. 100). Ainsi, il existe, dans le sang des veines sus-hépatiques,

(1) On sait que l'acide glycuronique *conjugué* dévie à droite davantage qu'après la rupture de la conjugaison.

(2) Dans la glucosurie phlorizique, la production exagérée du sucre ne paraît pas se faire dans le foie, ainsi que le prouvent les expériences de l'un de nous, dans lesquelles la glucosurie phlorizique se produit même après la section de la moelle.

plus que dans le sang carotidien, une substance déviant fortement à gauche, qui, en conséquence, diminue la déviation à droite. (Dans quelques extraits de sang, nous avons même observé une *déviation à gauche*). L'extrait de tels sangs présente la réaction de Seliwanoff, qui passe, comme on sait, pour indiquer la présence du lévulose. Nous pouvons ajouter que l'extrait de foie des mêmes chiens donne le plus souvent une déviation *à gauche*, ainsi que la réaction de Seliwanoff, et presque toujours la réaction des pentoses. D'autre part, dans le sang des veines sus-hépatiques, nous avons parfois, notamment chez les chiens assommés, constaté la présence du *maltose*, au moyen de la double modification sur laquelle nous avons insisté plus haut, et aussi en obtenant des cristaux de maltosazone.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Méthode rapide et exacte pour déterminer le poids d'un précipité sans le séparer du liquide dans lequel il s'est formé. — M. R. W. THATCHER (*Journal of the american chem. Society*, septembre 1901, p. 644). — On sait que *le poids d'une substance est égal à sa densité multipliée par son volume*, et que *le volume d'une substance est égal à son poids divisé par sa densité*.

Si l'on pèse un volume b, constitué par un mélange d'un liquide et d'un solide, le poids obtenu est égal à *la somme du poids du liquide et du précipité*; si le poids total trouvé est représenté par a et celui du précipité et du liquide respectivement par x et y, on a :

$$a = x + y \qquad (1)$$

D'un autre côté, le poids du liquide v est égal à son volume multiplié par sa densité. Son volume est exactement égal au volume total du mélange, moins celui du précipité, et le volume du précipité est égal à son poids divisé par sa densité. Or, si nous représentons le volume du précipité par v et celui du liquide par v', et leurs densités respectives par d et d', nous aurons :

$$y = v'd' \qquad (2)$$

$$v' = b - v \qquad (3)$$

$$v = \frac{x}{d} \qquad (4)$$

En combinant les équations (2), (3) et (4), nous aurons :

$$y = \left(b - \frac{x}{d}\right) d' \qquad (5)$$

et, en substituant cette valeur d'y dans l'équation (1), on obtient la formule suivante :

$$a = x + \left(b - \frac{x}{d}\right) d' \qquad (6)$$

d'où

$$x = \frac{d(a - bd')}{d - d'} \qquad (7)$$

Dans cette formule, a, le poids total, et b, le volume total, sont connus ; d, la densité du précipité est constante pour la même substance et peut être déterminée une fois pour toutes ; d', la densité du liquide, peut être très aisément déterminée. Avec ces divers facteurs, on peut déterminer la valeur de x, c'est-à-dire le poids du précipité.

Des faits énoncés ci-dessus, il résulte qu'en principe, pour pouvoir déterminer le poids d'un précipité sans le séparer du liquide dans lequel on le précipite, il suffit de transvaser le mélange dans un récipient dont le volume et le poids exacts sont connus ; on pèse ensuite le tout et l'on détermine sur une portion du liquide la densité de ce dernier. Avec ces données et connaissant la densité du précipité, le poids de celui-ci peut être aisément calculé par la formule donnée ci-dessus. Cette formule est générale, et le procédé est applicable à tous les précipités dont la densité est connue. La plupart des précipités utilisés dans l'analyse quantitative sont de composition définie ; aussi peuvent-ils être déterminés par la méthode ci-dessus.

La même formule peut servir à d'autres déterminations. Par exemple, si l'on traite une quantité connue d'une substance, de façon à produire un poids connu de précipité, la densité de celui-ci peut être déterminée par un procédé identique à celui précédemment décrit. Dans ce cas, x, le poids du précipité, étant connu, mais d, sa densité, étant inconnue, la formule peut se transformer ainsi :

$$d = \frac{d'x}{bd' + x - a} \qquad (8)$$

Jusqu'ici, on ne connaissait pas de méthode commode pour la détermination de la densité des corps solides finement pulvérisés ou amorphes ; l'application de la formule précédente est donc très intéressante.

Tel est le principe de la nouvelle méthode. L'auteur donne ensuite, d'une façon très complète, tous les détails opératoires qu'il serait impossible de résumer ici, et les résultats qu'il a obtenus dans les déterminations des densités du chlorure d'argent, du sulfate de baryte, de l'oxalate de calcium, du phosphomolybdate d'ammoniaque, de l'oxyde cuivreux, etc. ; ainsi que la détermination du poids de chacun de ces corps d'après sa

méthode, qu'il a appliquée aussi au dosage du sucre interverti. Nous ne pouvons donner ici qu'un tableau résumant la densité moyenne de chacun des corps étudiés plus haut.

Densité moyenne :

Du chlorure d'argent	5.557
Du sulfate de baryum	4.3098
De l'oxalate de calcium..............	2.2465
Du phosphomolybdate d'ammoniaque .	4.055
De l'oxyde cuivreux.................	5.7007

Voici quelques résultats obtenus par l'auteur dans l'application de sa méthode :

Dosage du chlore dans le chlorure de sodium :

Trouvé par la méthode de l'auteur : de 60,58 à 60,75 p. 100.
La proportion théorique du chlore est 60,60 p. 100.

Dosage du soufre dans le sulfate de potassium :

Trouvé par la méthode de l'auteur : de 18,53 à 18,42 p. 100
La proportion théorique du soufre est 18,40 p. 100.

Dosage du calcium dans le spath d'Islande :

Trouvé par la méthode de l'auteur : de 39,97 à 40 p. 100.
La proportion théorique de calcium est de 40,04 p. 100.

Dosage de l'acide phosphorique dans le phosphate disodique :

Trouvé par la méthode de l'auteur : de 19,74 à 19,83 p. 100.
La proportion théorique de l'acide phosphorique est de 19,82 p. 100.

Dosage du sucre interverti :

Sucre interverti employé	Oxyde cuivreux trouvé	Sucre interverti trouve	Erreur en milligr.
gr.	gr.	gr.	
0,215	0,4026	0,2148	— 0,2
0,1889	0.3935	0,1891	+ 0,2
0,2311	0,4311	0,2311	»
0,1896	0,3581	0,1890	— 0,6
0,1595	0,3048	0,1592	— 0,3

En résumé, les résultats obtenus montrent que cette méthode réalise toutes les conditions d'exactitude des méthodes gravimétriques ordinaires, tout en étant beaucoup plus rapide.

H. C.

Nouveau procédé de dosage du métacrésol dans un mélange de crésols. — M. F. RASCHIG. (*Chemical News*, 1901, p. 77). — Dans ces dernières années, l'acide picrique était employé sous le nom de *mélinite*, de *lyddite*, etc., pour la préparation de certaines matières explosives ; il a été remplacé par un produit nommé *crésylite*. Cette substance est obtenue par l'action de AzO^3H sur le crésol, produit secondaire provenant de

la fabrication de l'acide phénique. Le crésol est constitué par un mélange de trois isomères, ortho, méta et paracrésol, et le dérivé nitré obtenu par l'action d'AzO^3H sur ce mélange est entièrement constitué par le *trinitro-métacrésol*, les composés *ortho* et *para* étant transformés en acide oxalique en présence d'un excès d'AzO^3H à l'ébullition.

Le crésol commercial contient environ 40 p. 100 d'ortho-crésol, 35 p. 100 de métacrésol et 25 p. 100 de paracrésol, et, par nitration, il peut donner 60 p. 100 de trinitro-métacrésol. Par distillations fractionnées, plusieurs fois répétées, l'orthocrésol, qui bout à 188 degrés, peut être complètement séparé d'un mélange de crésols, et le produit restant est constitué par 60 p. 100 de métacrésol et 40 p. 100 de paracrésol. Le point d'ébullition de ces deux produits est à peu près le même : 200 degrés et 199 degrés, et ils ne peuvent être séparés par distillation fractionnée. Ce mélange des deux crésols a pourtant un grand avantage sur le mélange des trois et se paie beaucoup plus cher sur le marché : il donne à la nitration 100 p. 100 de trinitro-métacrésol et n'exige pas une aussi grande déperdition d'AzO^3H que celle qui résulte de la nitration du crésol commercial.

On voit donc que le mélange de crésols a d'autant plus de valeur sur le marché des substances explosives qu'il contient une plus grande quantité de métacrésol. L'auteur a imaginé une méthode pour le dosage de ce composé en présence des deux autres. Cette méthode est rapide et pratique, et elle n'exige aucun appareil compliqué. Elle est basée sur les faits énoncés plus haut, savoir qu'un mélange de crésols, traité à chaud par un excès d'AzO^3H, fournit exclusivement du trinitro-métacrésol, lequel, étant presque insoluble dans l'eau, peut être aisément isolé, séché et pesé.

Voici le mode opératoire : 10 gr. de crésol sont mélangés dans une fiole d'Erlenmeyer avec 15 cc. de SO^4H^2 ordinaire à 66° Baumé. Ce mélange est ensuite abandonné pendant une heure environ dans une étuve à 100 degrés. Le contenu de la fiole est ensuite transvasé dans une fiole de un litre à large col, qu'on refroidit sous un robinet d'eau, tout en agitant.

Par cette opération, les acides sulfonés, qui sont liquides lorsqu'ils sont chauds, se déposent par refroidissement sur les parois de la fiole sous la forme d'un sirop épais. On verse 90 cc. d'AzO^3H à 40° Baumé dans la fiole d'Erlenmeyer qui a servi primitivement à la sulfonation, et qui contient une petite quantité des acides sulfonés. Ceux-ci se dissolvent, et la totalité du liquide est versée dans la grande fiole d'un litre. On agite vigoureusement, jusqu'à dissolution complète des acides sulfonés, opération qui ne demande environ que vingt secondes. La fiole est ensuite placée à l'étuve, et, après une minute, il se produit une violente réaction ; le liquide bout énergiquement et dégage d'abondantes

vapeurs rouges ; la solution, qui jusqu'alors était restée limpide, se trouble brusquement et laisse déposer des gouttelettes huileuses de trinitro-crésol. Au bout de cinq minutes, la réaction paraît être terminée, mais on laisse encore à peu près ce temps à l'étuve, pour être sûr qu'elle est complète.

Le contenu de la fiole est transvasé dans une capsule contenant 40 cc. d'eau, et on rince avec 40 nouveaux cc. d'eau. Au contact de l'eau, le liquide huileux donne des vapeurs nitreuses et se transforme en une masse cristalline de *trinitro-métacrésol*. Celui-ci est abandonné au froid pendant deux heures, puis on le pulvérise grossièrement, et on le lave sur un filtre en papier, en s'aidant de la trompe à vide ; la filtration se fait très rapidement et, avec 100 cc. d'eau, le lavage peut être considéré comme terminé ; on sèche avec le filtre à 95-100 degrés, puis on pèse le tout, en plaçant sur l'autre plateau de la balance un filtre de même poids. Avec un peu de pratique, un dosage peut être terminé en 5 heures, et 10 à 20 analyses peuvent être facilement faites en même temps.

10 gr. de métacrésol chimiquement pur, traités de la manière décrite plus haut, donnent exactement 17 gr. 40 de trinitro-crésol. L'auteur, en mélangeant 9 gr. de métacrésol avec 1 gr. d'acide phénique, a obtenu exactement $9 \times 1.74 = 15.6$ de produit nitré.

Il est probable que l'acide picrique, dérivé du phénol, reste en solution, mais, lorsque la proportion d'acide phénique dépasse 10 p. 100, l'acide picrique formé se précipite avec le trinitro-crésol ; par conséquent, le procédé ne peut pas être employé lorsque l'acide phénique existe dans le mélange en trop grande proportion ; un semblable mélange ne se rencontre pas fréquemment dans le commerce, et, de plus, le phénol peut-être aisément reconnu par son point d'ébullition et aussi par le fait que les produits nitrés formés, séchés à 95-100 degrés, deviennent déliquescents ou se transforment en une pâte molle, au lieu de rester sous la forme d'une masse dure.

Les xylénols se rencontrent plus fréquemment dans les crésols ; ils peuvent être mis en évidence de la même manière que le phénol ; les produits nitrés obtenus dans ce cas sont liquides à chaud, mais ne se solidifient pas par refroidissement. D'un autre côté, un crésol qui est entièrement volatil entre 190 et 200 degrés est presque entièrement exempt de xylénols et de phénols et donne toujours, dans les conditions indiquées plus haut, une masse cristalline jaune clair, du poids de laquelle on peut en déduire le métacrésol en divisant ce poids par 1.74.

L'auteur fait remarquer que la quantité d'AzO^3H employée pour l'essai est plus considérable qu'il n'est nécessaire pour produire l'oxydation complète. Avec des crésols de composition moyenne, contenant 35 à 60 p. 100 de métacrésol, 70 cc. d'AzO^3H donnent

de bons résultats. Dans beaucoup de cas, la réaction se produit si rapidement que, pour faire le mélange de l'acide sulfoné avec AzO^3H, il faut incliner fortement la fiole ; quelquefois aussi, la réaction est si violente que la fiole vole en éclats. C'est pourquoi l'auteur insiste pour qu'il ne soit pas employé plus de 90 cc. d'AzO^3H et pour que la fiole à réaction ait au moins 1 litre de capacité et surtout possède un large col. Celui-ci est d'ailleurs utile pour que la totalité de AzO^3H soit versée en une seule fois sur les acides sulfonés, de peur qu'une réaction ait lieu avant que la totalité de l'acide soit introduite dans la fiole. H. C.

Falsification des pâtes alimentaires. — M. S. GRIMALDI (*Orosi*, 1901, p. 217). — Pour prévenir l'altération la plus fréquente des pâtes alimentaires, on emploie, en Italie, une poudre dite *acidofuge*. Cette préparation est une poudre très fine, de couleur rose chair, presque complètement soluble dans l'eau tiède, en produisant une légère effervescence ; la solution est colorée en jaune intense et présente une réaction alcaline très nette. Pour préserver les pâtes alimentaires de l'acidification, on doit ajouter 1 gr. de cette poudre par litre d'eau employée pour la préparation de la pâte.

L'analyse démontre que ce produit n'est qu'un mélange de bicarbonate de soude avec une petite quantité d'alun ; la matière colorante est le jaune de naphtol S.

La présence de l'alun dans une pâte alimentaire sert de critérium pour la recherche de cette nouvelle falsification. Le procédé le plus rapide consiste à utiliser l'action de l'alun sur la teinture de campêche ou sur la solution alcoolique d'alizarine. Dans un tube à essai, on introduit la pâte à essayer, après l'avoir concassée ; on l'humecte avec un peu d'eau ; on ajoute quelques cc. d'alcool et quelques gouttes de teinture de campêche récente ; on agite ; on remplit le tube avec une solution saturée de chlorure de sodium, en ayant soin de ne pas agiter. Une coloration bleue ou violette indique la présence de l'alun.

Pour déceler l'alizarine, on se sert d'une solution alcoolique à 1 p. 100 ; on humecte avec cette solution 0 gr. 50 de pâte à essayer ; on ajoute quelques gouttes d'eau et l'on chauffe au bain-marie. Avec 0.05 à 0.10 p. 100 d'alun, on obtient une coloration rose.

Pour se débarrasser de la coloration gênante du jaune de naphtol, il suffit de placer, pendant quelques instants, la pâte humide dans un courant de chlore, puis dans un courant d'air, afin de chasser l'excès de chlore. A. D.

Essai rapide de la chaux. — M. C. STIEPEL (*Zeits d Ver. d. deuts. Zuckerind.*, 1901, p. 897). — Dans certaines indus-

tries, en sucrerie par exemple, on cherche à produire des chaux ayant la plus grande teneur en CaO. Indépendamment de l'influence de la composition du calcaire employé, le mode de cuisson joue aussi un rôle important. Pour contrôler rapidement la chaux cuite sortant des fours, l'auteur détermine, dans un calorimètre, la quantité de chaleur dégagée par l'hydratation de la chaux essayée.

L'hydratation de la chaux pure se fait d'après l'équation $CaO + H^2O = Ca(OH)^2 + 15.500$ calories. On comprend que la quantité de chaleur dégagée sera en relation directe avec la quantité de chaux pure existant à l'état anhydre dans le produit essayé. Pour simplifier les opérations, l'auteur a adapté à son calorimètre un thermomètre dont l'échelle porte, au lieu des degrés de température, les pour cent de chaux. La prise d'essai est d'environ 8 gr., et la quantité d'eau 50 cc. ; avant chaque essai, l'échelle thermométrique, qui est mobile, est ramenée au zéro. La prise d'essai exacte est déterminée, pour chaque appareil, en faisant des épreuves avec la chaux pure. Le chiffre lu au point le plus élevé qu'atteint la colonne mercurielle indique immédiatement la pureté de la chaux essayée.

E. S.

Huile camphrée. — M. J.-F. LIVERSEEGE (*Chemist and Druggist*, 1901, (2), p. 390). — Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus dans l'examen au réfractomètre de divers échantillons d'huile camphrée préparée avec des huiles différentes :

	Degré. —	Indice de réfraction. —
Olive	62.0	1.4672
— camphrée	62.3	1.4674
Arachide A	63.3	1.4680
— A camphrée	63.0	1.4678
— D	63.0	1.4678
— D camphrée	63.0	1.4678
Sésame	70.0	1.4723
— camphrée	68.7	1.4714
Colza	68.3	1.4712
— camphrée	67.0	1.4704
Huile minérale B	au-dessus de 106.0	au-dessus de 1.4928
— — —camphrée	104.0	1.4917

Ces chiffres montrent que, pour les huiles d'olive et d'arachide, l'addition de 20 p. 100 de camphre modifie à peine le degré et l'indice de réfraction ; pour les autres huiles, la diminution du degré est très sensible.

Voici d'autres résultats qui montrent que la substitution à

l'huile d'olive d'une huile autre que l'huile d'arachide, dans la préparation de l'huile camphrée, peut être décelée par le réfractomètre. Les échantillons d'huile d'amandes et de noyaux de pêche ou d'abricot donnent des différences trop peu sensibles pour qu'on puisse s'en servir pour leur différenciation.

Pour reconnaître la falsification par l'huile d'arachide, il faut employer le dosage de l'acide arachidique (procédé Renard).

	Degré.	Indice de réfraction.
Olive B	61 3	1.4667
Arachide B	63.7	1.4682
Sésame B	68.3	1.4712
Huile minérale A	92.7	1.4855
Colza A	71.0	1.4729
— B	71.7	1.4733
— C	71.3	1.4731
— E	67.0	1.4704
Amandes	66.3	1.4699
Noyaux d'abricot A	65.3	1.4693
— B	65.3	1.4693
Noyaux de pêche	64.3	1.4687

A. D.

Analyse de la gomme laque. — M. E. J. PARRY (*Chemist and Druggist*, 1901, p. 689). — Les seules indications pouvant être utilisées dans l'essai de la gomme laque sont : l'acidité, l'indice d'iode et l'indice d'éther ; ce dernier est la différence entre l'indice de saponification et le chiffre d'acidité.

L'acidité varie de 55 à 65, avec une moyenne de 60 ; celle de la colophane est de 150 à 170, avec une moyenne de 162.

Le chiffre d'éther est de 155 à 175, avec une moyenne de 168 ; pour la colophane, 10 à 20. L'indice d'iode est de 4 à 10 pour la gomme laque et de 105 à 120 pour la colophane. A. D.

Analyse des cantharides. — M. K. DIETERICH (*Chemist and Druggist*, 1901, p. 762).

	Cantharides vertes	Cantharides brunes
Cendres (insecte entier)	5.05 — 6.02	3.96 — 5.01
Eau (insecte entier)	10.06 — 15.94	10.42 — 12.54
Cendres (insecte pulv.)	5.23 — 7.47	4.16 — 5.10
Eau (insecte pulv.)	7.06 — 15.05	7.53 — 11.64
Cantharidine libre	0.29 — 0.56	0.67 — 1.01
— combinée	0.03 — 0.30	0.14 — 0.95
— totale	0.38 — 0.85	0.73 — 1.92

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse des matières agricoles, par A. Hubert, docteur ès sciences, directeur du Laboratoire œnologique et agricole de Béziers. (1 vol. de 76 pages, Vve Ch. Dunod, éditeur, Quai des Grands-Augustins, 49, Paris). Prix : 2 fr. — Ce petit manuel est réellement pratique. L'auteur ne laisse pas le débutant s'égarer au milieu d'une foule de procédés entre lesquels il hésite à faire porter son choix.

En effet, la plupart donnent, pour chaque dosage, plusieurs méthodes différentes, le plus souvent non contrôlées, qui font perdre un temps précieux au chimiste qui les emploie. Tous ceux qui ont l'occasion de faire des analyses savent combien sont peu agréables ces essais répétés pour arriver à un résultat douteux.

Pour chaque corps à doser, M. Hubert indique une seule méthode d'analyse, celle qui est la plus précise et la plus rapide. L'auteur s'est encore efforcé de la simplifier, soit par un appareil nouveau, soit par une modification apportée aux appareils usités.

L'analyse des matières agricoles comprend, tout d'abord, l'analyse des terres ; l'auteur donne, pour la première fois, une marche rapide et sûre, en éliminant tout détail inutile.

Vient ensuite l'analyse des engrais. Dans ce chapitre, l'échantillonnage est étudié avec détail, car de là dépend une grande partie de l'exactitude des résultats.

L'analyse des matières diverses que le chimiste agronome est appelé à examiner, principalement dans les régions viticoles (sels de cuivre, de fer, tartres, etc.) forme le troisième chapitre de l'ouvrage, qui se termine par un appendice donnant la préparation de tous les réactifs nécessaires et la régénération des résidus d'argent et de platine.

M. Hubert, qui, du reste, dirige avec beaucoup de compétence un laboratoire d'analyses et de recherches agricoles à Béziers, était tout indiqué pour écrire ce manuel assurément plus utile que beaucoup de gros volumes.

Le vin, par H. Astruc. — 1 vol. de 208 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — M. Astruc, qui est attaché, depuis plusieurs années, en qualité de préparateur, à la station œnologique de l'Aude, était placé dans les conditions les plus favorables pour étudier la vinification industrielle. Narbonne est, en effet, un des centres de la grande production des vins du midi, et les études qui ont été faites dans sa station œnologique, placée sous la direction de M. Sémichon, ont beaucoup contribué à l'étude et au perfectionnement de la vinification.

L'ouvrage de M. Astruc n'est donc pas l'œuvre d'un théoricien ; l'auteur connait d'une manière parfaite la vinification ; il a, de plus, eu l'occasion de suivre les recherches qui ont été faites dans le but de l'améliorer, et il a pu faire un choix judicieux des bons procédés. Le travail qu'il publie aujourd'hui est donc un excellent manuel de vinification, destiné à rendre de réels services aux viticulteurs. Il sera lu très utilement aussi par les chimistes appelés à analyser les vins, car il nous semble indispensable que ces chimistes aient des notions suffisantes sur la vinification.

Rapport sur les emplois industriels de l'alcool, par D. SIDERSKY. — Au moment où la question de l'emploi industriel de l'alcool occupe activement les pouvoirs publics, nous croyons fort intéressant de signaler à nos lecteurs le travail de notre distingué confrère, M. Sidersky. Ce rapport est le compte rendu de la mission officielle dont il a été chargé. M. Sidersky s'est rendu à l'Exposition agricole de Halle-sur-Saale, et il a recueilli les renseignements les plus complets sur les emplois industriels de l'alcool en Allemagne. Ce travail est divisé en 4 parties : la première partie est une étude de la situation économique des distilleries, et les trois autres parties sont relatives aux divers modes d'utilisation de l'alcool : éclairage, chauffage, force motrice.

Annuaire du bureau des longitudes pour 1902. — 1 vol. de 850 pages (Gauthier-Villars, éditeur, 55, Quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 1 fr. 50. — Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de science. Parmi les Notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. A. CORNU, sur les courants polyphasés ; celle de M. H. POINCARÉ, sur la telégraphie sans fils, et enfin celle de M. GUYOU, sur l'application de la division décimale du quart de cercle à la navigation.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Service encyclopédique Dunod. — La librairie Vve CH. DUNOD, si connue des industriels et ingénieurs par les publications techniques qu'elle édite, a complété les moyens d'information qu'elle met à la disposition de ses clients par l'organisation d'un *Service encyclopédique*. C'est le groupement, en collaboration permanente, de spécialistes compétents dans toutes les branches du savoir humain, dont le but est de répondre, moyennant honoraires convenus d'avance, à toute question qui est posée, d'exécuter tout travail scientifique, technique, industriel ou autre qui est demandé, depuis le plus simple jusqu'au plus complexe.

Une notice spéciale, précisant le fonctionnement de ce nouveau service, sera envoyée à toute personne qui en adressera la demande à la librairie Vve Ch. Dunod, 49, quai des Grands-Augustins, Paris.

Distinction honorifique. — Nous sommes heureux de féliciter M. Trillat, membre du Syndicat des chimistes, qui vient d'être nommé *Chevalier de la Légion d'honneur*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE ayant fait son service militaire; trois ans de laboratoire industriel, commercial et agricole, références sérieuses, désire situation dans industrie ou laboratoire. — S'adresser au bureau des *Annales* aux initiales D. F.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'amidon dans les graines des céréales,

Par M. L. Lindet.

J'ai fait connaître en 1896 (1), un procédé de dosage de l'amidon dans les graines des céréales. Ce procédé présentait, dans son mode opératoire, de sérieux inconvénients, qui se sont opposés à son adoption. J'ai eu l'occasion de reprendre dernièrement cette étude, et je pense avoir aujourd'hui supprimé ces inconvénients.

Je rappellerai, tout d'abord, que les divers procédés qui ont été proposés pour doser l'amidon dans les graines de céréales ne tiennent pas compte de la présence, dans ces graines, des sucres, des hydrates de carbone, et spécialement des pentosanes ou gommes en C^5 qui sont hydrolysés par les réactions mêmes qui saccharifient l'amidon. L'épuisement des sucres au moyen de l'eau offre l'inconvénient de mettre en jeu les diastases que les graines renferment, même quand elles ne sont pas germées. L'alcool, agissant sur les graines concassées, immobilise bien les diastases, mais il ne dissout pas les gommes (gommes de Lintner, galactine de Müntz, lévosine de Tanret).

Je me suis proposé de mettre l'amidon en liberté, et, me basant sur les observations de Payen et d'Aimé Girard que, dans un grain, les globules d'amidon sont entourés d'un réseau compact de gluten, j'ai employé une solution de pepsine chlorhydrique qui dissout celui-ci. Dans ces conditions, le grain se désagrège, et il est alors facile d'extraire, par malaxage et tamisage, l'amidon qu'il contenait. Cet amidon peut être ensuite dosé, soit par pesée directe, soit par saccharification.

Mais l'opération ne peut réussir que si l'on observe certaines conditions qui résultent des propriétés mêmes des corps mis en présence. A la température de 40-50 degrés, qui est favorable à la digestion pepsinique du gluten, la diastase des grains peut dissoudre une certaine quantité d'amidon ; j'ai profité de ce fait que cette diastase est plus sensible que la pepsine à l'action de l'acide chlorhydrique, et j'ai vérifié qu'une solution de pepsine, renfermant 1 cc. 5 p. 100 d'acide chlorhydrique, arrête à 40-50 degrés l'action des diastases, tout en restant suffisamment active

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1896*, p. 466.

pour digérer le gluten. D'autre part, j'ai constaté que cette solution à 1,5 p. 100 d'HCl ne saccharifie pas l'amidon cru dans les conditions de l'expérience.

Les grains, pris sous un poids d'environ 10 gr., sont concassés, placés dans une fiole conique et recouverts d'une solution renfermant 1 cc. 5 d'HCl p. 100 et 2 p. 100 de pepsine (en pâte) et abandonnés pendant douze ou vingt-quatre heures à la température de 40-50 degrés. Il est nécessaire d'agiter de temps à autre les fioles, de façon à renouveler les surfaces de contact. Le contenu du vase est ensuite jeté sur une soie de bluterie (n° 100) ; la soie est repliée sur elle-même sous forme de nouet, et le nouet est malaxé sous un filet d'eau, très peu abondant, comme on malaxerait un pâton de farine pour en extraire le gluten. On voit l'amidon s'échapper entre les mains de l'opérateur et se déposer au fond de l'eau qu'on vient de recueillir. J'avais, en 1896, conseillé de recueillir cet amidon sur un filtre taré.

Cette dernière opération est sujette à la critique ; d'une part, la filtration est fort longue, la solution de pepsine, qui tient l'amidon en suspension, étant colloïdale ; d'autre part, on est exposé à recueillir et à compter, comme amidon, de fins débris cellulaires et des sels insolubles.

Je me suis proposé de modifier cette partie du dosage et je l'ai remplacée par une décantation suivie d'une saccharification, après laquelle on dose le glucose et la dextrine produits.

Je n'avais pu réussir jusqu'ici à décanter sans pertes les liquides amylacés, parce que je faisais usage de verres à pied ; l'amidon s'attachait aux parois et se trouvait entraîné au moment du siphonage. Mais j'ai constaté qu'il suffit de substituer aux verres à pied des fioles coniques, pour avoir une excellente décantation de l'amidon. L'eau amylacée qui s'échappe du nouet est recueillie dans une fiole conique de 500 cc. ; ce volume d'eau est nécessaire dans la plupart des cas pour bien épuiser la matière. Les sucres et les hydrates de carbone solubles restent dissous ; l'amidon se dépose. On peut alors, à l'aide d'un siphon fin, enlever les eaux surnageantes et laver une fois ou deux par décantation ; les grains d'amidon légers ne se déposant que très lentement, il est prudent d'attendre 12 ou 24 heures entre chaque décantation, et d'additionner, comme je l'ai dit en 1896, les liquides d'une petite quantité de formol.

Si la graine est trop grasse, la décantation est moins nette ; il suffit alors de déshuiler la matière avant de la soumettre à l'action de la pepsine chlorhydrique.

Quand, d'ordinaire, on dose l'amidon par saccharification, on

se contente de mesurer la quantité de sucre réducteur produit; or, on ne saurait, par la saccharification sulfurique, transformer intégralement l'amidon en glucose; il reste toujours, dans les liquides saccharifiés, de 5 à 10 p. 100 de dextrine non réductrice; si l'on cherche à produire une saccharification plus énergique, on s'expose à colorer les produits, c'est-à-dire à les détruire. J'opère alors la saccharification en versant sur l'amidon, qui est resté au fond de la fiole conique, 100 cc. d'une solution d'acide sulfurique à 0 cc. 25, 0 cc. 50 ou 1 cc. p. 100; je chauffe pendant une heure à 110 degrés, puis, après avoir saturé à la soude, j'amène le liquide à 250 cc. Je dose alors, dans ce liquide, le glucose et la dextrine au moyen d'une réduction par la liqueur de Fehling et d'une polarisation.

Supposons que la liqueur renferme, d'après le dosage par liqueur titrée de cuivre, 2 gr. 25 d'amidon, exprimé en glucose, soit 2,03 d'amidon; supposons, d'autre part, que la rotation soit au saccharimètre : 2°94. On cherchera, tout d'abord, au moyen de la formule.

$$\sigma = \frac{p\alpha l}{V}$$

la rotation que 2 gr. 25 de glucose ($\alpha_D = 52°5$), dissous dans 100 cc., imprimerait au saccharimètre; le calcul indique 2°36. D'où l'on déduit que la rotation produite par la dextrine est égale à 2°94 — 2°36 = 0°58. Or, on sait que le pouvoir rotatoire de la dextrine = 195° : on en déduit, au moyen de la formule

$$p = \sigma \frac{V}{\alpha l}$$

que le poids de dextrine dissous dans 100 cc. représente 0,15 de dextrine :

Amidon en glucose	2.03
Amidon en dextrine.	0.15
	2.18

100 cc. de la liqueur saccharifiée contiennent 2 gr. 18 d'amidon; dans 250 cc. ou 10 gr. de grains, il y a donc 5,45 d'amidon, soit 54,5 p. 100.

Recherche de l'acide benzoïque et des benzoates alcalins dans les matières alimentaires,

Par M. J. de Brevans,
Chimiste principal au Laboratoire municipal de Paris.

Ayant eu l'occasion de constater la présence de l'acide benzoïque dans des fruits confits destinés à l'exportation, et l'emploi

de cette substance, pour la conservation des matières alimentaires, étant interdit, au même titre que celui de la saccharine, par la circulaire du ministre de la justice du 16 octobre 1888, nous avons pensé qu'il serait utile d'établir un mode de recherche simple et pratique, en utilisant une réaction qui nous a été indiquée par M. Ch. Girard, basée sur la formation du bleu d'aniline lorsqu'on fait agir l'acide benzoïque sur le chlorhydrate de rosaniline dissous dans l'aniline, et nous avons adopté le mode opératoire suivant :

La matière à essayer est épuisée par l'eau (1); la solution est filtrée, puis additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, qui décompose les benzoates et met l'acide benzoïque en liberté. Le liquide ainsi traité est agité à trois reprises différentes dans une boule à décantation, chaque fois avec 50 cc. d'un mélange à volumes égaux d'éther de pétrole et d'éther éthylique. Les trois portions de ce dissolvant sont réunies, filtrées et évaporées à la température ambiante, dans un vase en verre.

Le résidu laissé par l'évaporation peut contenir de la saccharine, de l'acide salicylique ou de l'acide benzoïque.

S'il contient de la saccharine, sa saveur sucrée très persistante l'indique ; si l'on se trouve en présence d'acide salicylique, l'essai au perchlorure de fer permet de le caractériser. Enfin, la présence de l'acide benzoïque peut être suspectée, si la matière présente les caractères suivants : odeur aromatique spéciale, émission de vapeur très irritante en chauffant sur une lame de platine, enfin certains caractères cristallographiques spéciaux : l'acide benzoïque laisse déposer, par l'évaporation de ses solutions, des cristaux arborescents faciles à distinguer à la loupe.

L'absence de saccharine et d'acide salicylique étant constatée, il s'agit d'obtenir la réaction du bleu d'aniline. A cet effet, on fait tomber dans un tube à essais bien sec un demi-centimètre cube environ d'aniline contenant en dissolution 2 centig. de chlorhydrate de rosaniline pour 100 cc. et une petite quantité de la matière suspecte. On chauffe le mélange au bain de sable, pendant environ 20 minutes, à la tempétature de l'ébullition (184 degrés environ). Au bout de ce temps, le liquide, primitivement rouge-grenat, a pris une teinte bleue plus ou moins violacée, s'il existe de l'acide benzoïque. On y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, pour transformer l'excès d'aniline en chlorhy-

(1) Pour les liquides, la bière par exemple, on opère sur 200 cc.

drate soluble dans l'eau, et on l'agite avec de l'eau pour dissoudre ce sel ; il reste une matière bleu foncé, insoluble, qui adhère souvent aux parois du tube et qu'on recueille sur un filtre ; on la lave jusqu'à ce que toutes les matières violettes qui se sont formées en même temps aient été entraînées, et on la dissout dans l'alcool.

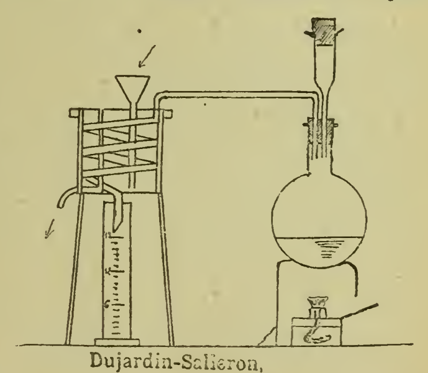
Il est bon de placer sur l'orifice du tube, pendant le chauffage, une petite ampoule de verre, pour condenser les vapeurs d'aniline. On obtient très nettement la coloration bleue en opérant avec un milligramme d'acide benzoïque. Il est facile de contrôler les résultats obtenus par la réaction connue du perchlorure de fer neutre sur l'acide benzoïque exactement saturé par la potasse.

Dosage des acides volatils dans les vins,

Par M. L. Mathieu,
Agrégé de l'Université,
Directeur de la station œnologique de Bourgogne à Beaune.

A la suite de plusieurs notes publiées dans ce Recueil (1) sur le dosage des acides volatils dans le vin, j'ai cru intéressant de faire connaître aux lecteurs des *Annales de chimie analytique* un procédé de dosage rapide que j'ai indiqué en 1901.

L'appareil qui sert à effectuer le dosage ressemble au petit alambic Salleron ; ce dernier appareil est même utilisable avec quelques légères modifications ; il a été construit, sur nos indications, par M. Dujardin.



Dujardin-Salleron.
Appareil pour le dosage rapide de l'acidité volatile des vins.

Il se compose :

1° D'un ballon de 60 cc. environ à fond rond et à col court et large ;

2° D'un bouchon en caoutchouc à deux trous, dans l'un desquels passe un tube à entonnoir fermé par un bouchon de caoutchouc, tandis que, dans l'autre, passe un tube abducteur, légèrement incliné, relié par un tube en caoutchouc noir au tube du réfrigérant ;

(1) Voyez *Annales de chimie analytique, 1901*, pages 361, 414 et 451 et *1902*, p. 19.

3° D'un réfrigérant d'alambic Salleron, avec serpentin en verre ou en étain fin ;

4° D'une lampe à alcool qui, par la disposition de sa mèche et par la distance qui la sépare du fond du ballon, donne une flamme ne touchant que la partie du ballon qui est mouillée lorsque le volume de liquide est le plus réduit.

5° D'une éprouvette à pied portant quatre traits correspondant à 6, 12, 18 et 24 cc. ;

6° Du matériel nécessaire pour un dosageo rdinaire : burette, réactif de virage, pipette, liqueur alcaline ; la liqueur dont nous nous servons est préparée de manière que 1 cc sature 1 milligr. d'acide sulfurique ou d'acide acétique.

Mode opératoire. — L'appareil étant monté, on introduit par le tube à entonnoir 10 cc. de vin, mesurés à la pipette ; on bouche ce tube et l'on chauffe ; l'ébullition se produit ; quand on a recueilli environ 6 cc. dans l'éprouvette, on prend, à l'aide d'une pipette, 6 cc. d'eau distillée ou d'eau de pluie ; on débouche le tube à entonnoir et l'on y introduit ces 6 cc. d'eau ; on rebouche ; on répète cette opération quand on a distillé 12 et 18 cc., de manière à recueillir 24 cc. On dose l'acidité avec la liqueur de soude étendue sur ces 24 cc. L'expérience nous a montré qu'on recueillait ainsi en général les 10/11 de l'acidité volatile après quatre distillations, de sorte que, si l'on trouve 0 gr. 9 pour l'acidité volatile, il faut y ajouter $\frac{0,9}{10} = 0,09$, soit en tout 0,99 pour l'acidité volatile réelle.

Ces quatre distillations durent au plus quarante minutes ; avec un bec de gaz, on peut encore réduire notablement ce temps ; on voit donc que le procédé est expéditif.

Nous avons comparé cette méthode au procédé Pasteur modifié par M. Gayon, au procédé Duclaux, ainsi qu'au résultat obtenu par une distillation complète des acides volatils.

Voici quelques résultats (1) :

Désignation des échantillons	Nouvelle méthode	Méthode comparative		Différence
Chambertin 1889 (sans bactéries).	0.385	M. Duclaux	0.39	— 0.005
Corton 1893, filaments actifs d'amer	1.595	M. Pasteur-Gayon	1.55	+ 0.045
Pinot Nièvre 1901, filaments de tourne	0.715	Distillation avec épuisement	0.72	— 0.005

(1) Ces chiffres et les suivants ont été recueillis par M. Billon, préparateur, et par M. R. de Saint-Andéol, stagiaire, aux laboratoires de la Station œnologique de Bourgogne (Beaune).

Désignation des échantillons	Nouvelle méthode	Méthode comparative		Différence
Aligoté-Côte-d'Or 1901, filaments de tourne	0.649	Distillation avec épuisement	0.770	— 0.121
Roussillon 1900	2.09	—	2.10	— 0.010
Pommard-Pinot 1901, filaments de tourne	0.561	—	0.58	— 0.019
Melon blanc 1901	0.429	—	0.48	— 0.051
Gamay 1901	0.77	—	0.77	0.000
Gamay 1901	0.704	—	0.72	— 0.016
Pinot 1901	0.792	—	0.75	+ 0.042
Vin piqué 1901	2.97	—	3.00	— 0.03
—	0.528	—	0.56	— 0.032
—	2.17	—	2.14	+ 0.03
Corton 1895, filaments de tourne	2.78	—	2.73	+ 0.05
Vin rouge Gamay 1900	0.58	—	0.58	0.00
Vin coupage, filaments de tourne	0.97	—	0.99	— 0.02
Cidre 1900	0.98	—	0.98	0.00
Cidre 1900	0.90	—	0.87	+ 0.03
Vin blanc 1900, gras	0.67	—	0.70	— 0.03

On voit qu'il est facile de doser l'acidité volatile avec une erreur qui, en général, ne dépasse pas 0 gr. 05 ; atteindrait-elle 1 décigr., cela n'aurait aucune influence sur les conclusions à tirer de l'analyse.

Dans les méthodes consistant à doser l'acidité volatile par différence, l'acidité gazeuse due surtout à l'acide carbonique peut causer des erreurs notables, qu'on évite par ce procédé ; il est cependant certain que la distillation des acides entraîne quelques traces d'acide carbonique, recueilli surtout dans la première distillation, mais sa proportion paraît insignifiante et est au-dessous des erreurs qu'on peut faire par suite de l'indécision de la fin de la réaction sur des liqueurs ainsi diluées.

On conçoit que le correctif 1/10 ajouté ne convient pas à tous les cas, car la proportion d'acides volatils restant dépend de la dose et de la nature des acides volatils ; en général, il faut d'autant plus de distillations que l'acidité volatile est plus considérable.

Voici, d'ailleurs, un tableau indiquant le nombre de distillations nécessaires pour que le distillat n'agisse plus nettement sur le tournesol sensible.

Gamay-Côte-d'Or	4 distillations	pour	une acidité	de	0.25
Pinot-Côte-d'Or	4	—	—	—	0.30
Pinot-Côte-d'Or	4	—	—	—	0.45
Ploussard-Jura	5	—	—	—	0.45
Pinot-Belfond	5	—	—	—	0.37
—	6	—	—	—	0.60
—	7	—	—	—	0.75
—	7	—	—	—	1.51
—	7	—	—	—	1.61
—	7	—	—	—	2.10

Voici, à titre de document, les acidités obtenues en opérant successivement le titrage, pour 7 échantillons de vins différents, sur les liqueurs provenant de 6 distillations consécutives de 6 cc. chacune.

1er 6 cc	0.27	0.20	0.83	0.19	0.13	0.28	0.26
2e 6 cc	0.21	0.17	0.56	0.13	0.12	0.25	0.20
3e 6 cc	0.11	0.12	0.33	0.11	0.08	0.11	0.12
4e 6 cc	0.06	0.10	0.19	0.08	0.06	0.06	0.08
5e 6 cc	0.04	0.08	0.12	0.05	0.05	0.04	0.05
6e 6 cc	0.03	0.06	0.07	0.04	0.04	0.03	0.03

Il est facile de doser l'acidité fixe avec une très grande exactitude sur le résidu de la dernière distillation, soit qu'on pousse la distillation jusqu'à cessation de l'acidité, soit qu'on retranche du chiffre lu le dixième du chiffre trouvé pour l'acidité volatile.

On aura ainsi des nombres suffisamment exacts et l'on aura éliminé la cause d'erreur due à l'acide carbonique, sans être obligé de recourir à une opération spéciale.

Sur l'analyse des poivres,

Par G. A. Le Roy.

La recherche de la falsification des poivres en poudre au moyen des grignons d'olives, des coquilles de noix, de noisettes, d'amandes et similaires, se fait habituellement par l'emploi d'agents colorants, tels que la teinture d'iode, les sels d'aniline, l'indol, le sulfate de thalline, et surtout le réactif diméthylparaphénylènediamine indiqué par Würster et Pabst. On peut reprocher à ces réactifs colorants, notamment au dernier, d'être d'une conservation difficile. J'ai eu l'occasion, ces temps derniers, — en effectuant quelques recherches analytiques sur les poivres falsifiés et en soumettant ces poivres à des *lévigations successives*, au moyen de liquides de densités graduées (mélanges de tétrachlorure de carbone, d'essences de pétrole et similaires associés), recherches sur lesquelles je me propose de revenir ultérieurement — d'essayer la caractérisation des grignons d'olives dans les poivres par la coloration du réactif phosphophloroglucique, dont j'ai indiqué la formule dans ce Recueil (1) pour la recherche de la sciure de bois dans les farines. D'après ces essais, je crois pouvoir affirmer que le réactif phosphophloroglucique, d'une conservation facile, peut être avantageusement mis à contribution pour l'examen des poivres. Les phénomènes

(1) Voyez *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 221.

de coloration sont très nets à l'œil nu, mais encore plus tranchés avec une forte loupe. On peut arriver à une certaine appréciation du « quantum » de falsification en opérant avec des mélanges types broyés à des finesses comparatives.

Sur la densité du sucre en solution aqueuse,

Par M. A. Demichel.

La Commission allemande d'étalonnage a publié, en 1900, un mémoire très étendu sur les densités des solutions de sucre dans l'eau. Elle a donné, dans ce travail fort intéressant, tous les détails expérimentaux de la méthode suivie, les résultats obtenus, les comparaisons de ceux-ci avec les formules d'interpolation essayées, les erreurs résiduelles, etc.

Toutes les densités ont été prises par rapport à l'eau à 15 degrés; elles sont données avec six décimales, mais l'examen des erreurs montre qu'on ne peut réellement compter que sur quatre décimales exactes. C'est, d'ailleurs, avec cette simplification que les tables ont été publiées. dès 1899, par M. Karl Windish, dans une brochure spéciale.

Toutes les densités fournies par les expériences ont été prises à des températures voisines de 15 degrés, mais non exactement à 15 degrés. La Commission a dû faire subir à ses observations une correction, pour ramener tous les nombres à la température normale adoptée.

Elle a résumé son travail en un tableau d'une trentaine de densités corrigées. Elle en a choisi cinq pour déterminer les coefficients d'une formule parabolique à cinq termes, analogue à celle dont Scheibler a fait usage pour le calcul des tables très étendues qui sont connues sous son nom. Les autres ont servi à comparer la formule avec les résultats expérimentaux et à établir les erreurs résiduelles.

La Commission ne s'est pas contentée d'appliquer sa formule jusqu'à la limite où se produit la saturation; elle a cru pouvoir en étendre l'usage aux liqueurs sursaturées, et, poussant l'extrapolation à la dernière limite, c'est-à-dire jusqu'au sucre pur dépourvu d'eau, elle a obtenu le nombre 1,55625, qu'elle a interprété en supposant qu'il représente la densité du sucre pur *liquide*.

Cette conclusion paraît bien difficilement acceptable, car, dès que la saturation est notablement dépassée, on sait qu'il existe des cristaux dans les solutions ; celles-ci ne sont donc plus homo-

gènes, et alors, comment peut-on définir la densité d'un liquide de ce genre ?

En réalité, le nombre 1,55625 n'est que le résultat d'une extrapolation à l'aide d'une formule qui n'est véritablement utilisable que dans les limites des expériences, c'est-à-dire jusqu'à 76 p. 100 en poids.

La Commission a fait usage du nombre 1,55625 et de l'interprétation qu'elle lui a donné, pour étudier les contractions des solutions sucrées par une méthode analogue à celle que M. Barbet a utilisée dans le même but, en 1879, mais en attribuant au sucre solide pur la densité 1,595 et supposant qu'elle reste constante dans les solutions.

Considérons un litre d'une liqueur sucrée, dont le poids spécifique est G, renfermant un poids S de sucre pur, dont nous désignerons le poids spécifique par x, celui de l'eau étant désigné par a.

Le poids d'eau contenu dans la solution est évidemment G — S; son volume est $\frac{G-S}{a}$, et celui du sucre $= \frac{S}{x}$. La somme des deux formant un litre, on a l'égalité :

$$\frac{G-S}{a} + \frac{S}{x} = 1.000 \text{ cc.}$$

d'où l'on tire :

$$x = \frac{aS}{1.000\,a - G + S} = \frac{a}{\frac{1.000\,a}{S} - \frac{G}{S} + 1} \quad (1)$$

M. Barbet a trouvé que :

$$\frac{G-S}{a} + \frac{S}{1{,}595} > 1.000\,;$$

il en a conclu qu'une contraction se produit, et il a vu qu'elle est maximum pour la richesse de 42,7 p. 100 cc. environ, qu'elle s'annule pour 78 p. 100 et se change ensuite en dilatation.

La Commission allemande a observé de même que :

$$\frac{G-S}{a} + \frac{S}{1{,}55625} > 1.000\,;$$

elle a conclu aussi qu'il y a contraction, mais elle trouve que le maximum se produit pour la richesse 62 p. 100 environ et qu'il n'y a pas de dilatation.

Cette contradiction relative à la contraction des solutions

sucrées est la conséquence même des hypothèses faites pour la constater.

$$x = 1{,}595$$

selon M. Barbet ;

$$x = 1{,}55625$$

d'après la Commission.

Il n'est pas difficile de montrer qu'elles sont toutes deux inexactes et qu'on ne peut attribuer à x une valeur constante.

S'il en était ainsi, en effet, il faudrait que, dans l'équation (1), écrite ci-dessus, la quantité $\frac{1.000\,a - G}{S}$ fût aussi une constante, et l'on pourrait écrire :

$$1.000\,a - G = -KS,$$

car

$$G > 1.000.$$

Il s'ensuivrait :

$$G = 1.000\,a + KS,$$

c'est-à-dire que les accroissements des poids spécifiques seraient exactement proportionnels aux poids de sucre mis en dissolution. Cette conclusion est fausse : on le sait depuis longtemps, et il faut admettre, au contraire, que la densité du sucre en solution est variable. La formule (1) va nous servir à montrer cette variation.

Afin de pouvoir l'appliquer avec les densités rapportées à l'eau à 15 degrés, empruntées à la table de Windish, j'écris :

$$\frac{x}{a} = \frac{\frac{S}{a}}{1.000 - \frac{G}{a} + \frac{S}{a}}$$

$\frac{x}{a}$ et $\frac{G}{a}$ deviennent des densités δ et Δ ; en outre, pour simplifier, je remplace $\frac{S}{a}$ par S, ce qui n'entraîne pas d'erreur notable, eu égard au degré de précision recherché dans ces calculs. J'obtiens ainsi :

$$\delta = \frac{S}{1.000 - \Delta + S}$$

formule d'où je déduis le tableau suivant :

	Grammes		
S =	2,6	par litre δ =	1,625
	5,0	—	1,610
	7,5	—	1,630

S =	10,0	par litre δ =	1,640
	30,0	—	1,630
	100,0	—	1,630
	200,0	—	1,625
	500,0	—	1,610
	1.000,0	—	1,590
	1.030,0	—	1,590

La densité du sucre en solution, calculée de cette manière, varie donc très notablement avec la richesse des solutions. Elle croît, d'abord, de 1,59 à 1,64, pour revenir à 1,59, c'est-à-dire qu'elle passe par un maximum qui correspond à la richesse de 10 gr. par litre environ.

Il y a donc des phénomènes spéciaux qui accompagnent la dissolution du sucre dans l'eau, quand celle-ci est en grand excès.

La formule n'est plus applicable évidemment lorsque les liqueurs sont sursaturées, mais on peut aisément concevoir que des phénomènes analogues se produisent dans le cas où la proportion inverse s'établit, c'est-à-dire si le sucre est en grand excès par rapport à l'eau.

En réalité, cette variation de la densité du sucre a-t-elle lieu et ne résulte-t-elle pas seulement du mode de calcul employé? Cette dernière hypothèse me paraît la plus vraisemblable, et l'on peut simplement conclure que la dissolution du sucre dans l'eau ne se fait pas aussi simplement que le suppose le raisonnement qui a permis de construire l'équation (1). Il se produit, sans doute, des décompositions partielles, une dissociation.

C'est aussi la conclusion qui ressort des études de M. Raoult, d'après la notice sur les *Progrès de la cryoscopie* et son mémoire sur les *Solutions aqueuses très diluées*, dans lequel il a fait précisément l'application de sa méthode aux liqueurs sucrées (*C. R. de l'Académie des sciences* du 8 février 1892).

Comme conséquence, il est impossible d'admettre l'existence du sucre *liquide* ayant, dans les solutions, une densité constante 1,55625. Ce nombre n'est que le résultat du calcul d'une formule dont l'application n'est plus légitime pour les liqueurs sucrées sursaturées, et surtout à l'extrême limite de la saturation.

Addition à mes anciens procédés de dosage volumétrique, par le chlorure stanneux, du cuivre, du fer, de l'antimoine, du zinc en poudre, du glucose et du sucre.

Par M. Frédéric Weil.

J'ai trouvé, depuis quelques années déjà, qu'au lieu d'effectuer ces titrages à l'ébullition (1), on peut tout aussi bien opérer à la température ordinaire.

Il suffit, pour cela, d'introduire, dans le matras où l'on produit la réaction, 10 cc. de la liqueur à titrer, 30 cc. d'acide chlorhydrique et d'y ajouter quelques fragments de marbre blanc et pur. L'acide carbonique qui se dégage remplit le matras et s'oppose à l'oxydation du chlorure cuivreux produit pendant l'opération. C'est le même rôle que jouent les vapeurs chlorhydriques, lorsqu'on opère à chaud, sans employer le marbre.

On doit naturellement titrer à froid, de la même façon, les 10 cc. de liqueur normale de cuivre pur.

L'avantage qu'on obtient en opérant à froid, c'est de n'être plus incommodé par les vapeurs chlorhydriques qui se dégagent en abondance lorsqu'on traite les liqueurs à la température de l'ébullition.

L'emploi d'au moins 2 volumes 1/2 d'acide chlorhydrique, pour 1 volume de solution à titrer, est nécessaire pour opérer le titrage avec exactitude à chaud.

L'emploi d'au moins 3 volumes d'acide chlorhydrique, ainsi que l'agitation de la solution produite par le dégagement du gaz carbonique et celle imprimée au matras à la main, sont nécessaires pour que le titrage effectué à froid présente les mêmes garanties d'exactitude.

L'exactitude de mes procédés de titrage est dûe à ce que, dans les conditions spécifiées, la décoloration complète et instantanée de la liqueur jaune à titrer se produit exactement au moment où l'on a versé dans la liqueur la quantité nécessaire et suffisante de chlorure stanneux, préalablement titré, de la même façon, au moyen du cuivre pur.

On peut ainsi déterminer, au moyen de mes procédés, sans cal-

(1) Mes procédés ont été présentés à l'Académie des sciences en 1870 (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 997), puis le 21 juin et le 22 novembre 1886. Ils ont été décrits dans les *Annales de chimie et de physique* en 1872 (4e série, t. XXVII); par Frésenius, en 1878, (*Zeitschrift*, t. XVII, p. 438, et en 1884 p. 348), et, avec mes plus récents perfectionnements, en 1882, dans la *Revue universelle des Mines* (t. XII, 2e série, p. 191 et 203), ainsi que dans le *Chemical News*, le 12 décembre 1882, etc

cul et avec des tables numériques (1), la richesse centésimale en cuivre, fer, antimoine, etc., dans un minerai, un alliage ou une autre matière, ainsi que le sucre dans une matière sucrifère (2).

Recherche et caractérisation des huiles siccatives et des huiles d'animaux marins dans les mélanges,

Par M. G. Halphen.

Suite et fin (3).

Pratique de l'essai. — On prépare un réactif bromé en mélangeant, dans un vase sec, 28 volumes d'acide acétique cristallisable, 4 volumes de nitrobenzine et 1 volume de brome ; on prend, dans un petit tube à essais sec, 0 cc. 5 d'huile à essayer (4) et 10 cc. du réactif.

On bouche le tube; on rend le liquide homogène et l'on observe s'il se produit, de suite ou plus tard, un précipité. Voici les résultats obtenus dans les huiles végétales pures, un peu anciennes (année 1895), sur des huiles de pieds (année 1898) et sur des huiles d'animaux marins provenant des vitrines de l'Exposition de 1900 :

I. *Huiles ne donnant pas de précipité ni immédiatement ni plus tard, limpides même après une heure de repos.*

HUILES VÉGÉTALES	HUILES ANIMALES
Huile d'olive de graissage.	Huile de lard.
— — de Sousse.	— de pieds de bœuf.
— — de Sfax.	— de pieds de mouton, provenance inconnue.
— d'amande douce (de la pharmacie Vigier).	— de pieds de cheval, provenance inconnue.
— de ricin.	
— d'arachide blanche.	
— de coton (2 échantillons).	
— d'œillette.	

(1) M. C. A. M. Balling, professeur à l'Académie des Mines à Pribram, a dressé ces tables pour mes procédés.

(2) Le nécessaire, renfermant les liqueurs titrées, les appareils, les réactifs, l'instruction et les tables numériques, se trouve en vente chez M. Demichel, 24, rue Pavée-au-Marais, à Paris.

(3) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 5.

(4) Il est commode d'employer un tube effilé qu'on remplit d'huile ; on laisse couler celle-ci goutte à goutte dans une petite éprouvette graduée ; en comptant les gouttes écoulées d'une part, et mesurant le volume recueilli de l'autre, on évalue la quantité de gouttes à prélever pour avoir un volume de 0 cc. 5.

II. *Huiles ne donnant pas de précipité sensible, même après une heure de repos, mais donnant une solution légèrement trouble.*

HUILES VÉGÉTALES	HUILES ANIMALES
Huile de sésame de Jaffa.	Huile de pieds de mouton (1), (Artus).
	— de pieds de cheval (Artus).
	— de pieds de cheval (Lhéritier).

III. *Huiles donnant un trouble très net, se résolvant en un précipité nageant dans le liquide et se rassemblant plus ou moins rapidement au fond du tube.*

HUILES VÉGÉTALES	HUILES ANIMALES
Huile de noix industrielle (précipité lent à se produire, 5 à 10 minutes).	Huile de poissons du Japon (Lhéritier).
— de chènevis.	— de phoque.
— de lin dite de noizeline.	— de foie de requin.
— de lin sans indication.	— de foie de morue.
— de lin de la Plata.	— de baleine.
	— de spermacéti.

IV. *Huile donnant un trouble se résolvant par le repos en deux couches liquides et différentes.*

HUILE DE COLZA

Comme on le voit, l'huile de colza se distingue nettement des autres, qui se divisent elles-mêmes en deux classes comprenant, l'une les huiles de poissons et la presque totalité des huiles siccatives, l'autre les huiles non siccatives et les huiles d'animaux terrestres. La différenciation est si nette que nous avons pensé trouver là un moyen exact de reconnaître la présence de petites quantités de produits de la seconde classe dans ceux de la première. Pour vérifier cette hypothèse, on a préparé les mélanges suivants :

10 p. 100 d'huile de noix dans l'huile d'olive de graissage.

10 p. 100 d'huile de chènevis dans..... { 1° l'huile de sésame de Jaffa. 2° l'huile d'olive de graissage.

10 p. 100 d'huile de lin dans........... { 1° l'huile de ricin. 2° — d'arachide. 3° — de coton. 4° — de sésame.

10 p. 100 d'huile de requin dans....... { 1° l'huile de ricin. 2° — d'arachide. 3° — de coton. 4° — de sésame.

(1) Les huiles de pieds de mouton et de cheval ont fourni, comme on peut le voir, des résultats irréguliers. Il era nécessaire d'en connaître la cause.

10 p. 100 d'huile de baleine dans....... { 1° l'huile de ricin. 2° — d'arachide. 3° — de coton. 4° — de sésame.

10 p. 100 d'huile de foie de requin dans.. { 1° l'huile de ricin. 2° — d'arachide. 3° — de coton. 4° — de sésame.

Si l'on en excepte l'huile de noix, toute addition de 10 p. 100 d'huiles siccatives (autres que l'œillette) ou d'huiles d'animaux marins a été décelée avec beaucoup de netteté.

L'huile de colza donnant lieu à une séparation, il est bon, quand le trouble est produit, d'ajouter 10 cc. d'éther sulfurique, puis d'agiter. Si le trouble est seulement dû à une séparation des liquides, il disparaît immédiatement. Il en est autrement quand, en même temps, il y a un précipité. Dans ce cas, le liquide reste plus ou moins trouble et abandonne, par le repos, un précipité qui se rassemble à la partie inférieure du tube, et on peut alors caractériser avec une très grande netteté 10 p. 100 d'huiles siccatives ou de poissons.

Le précipité était si volumineux, qu'il était évident que, sauf pour les huiles de chènevis et de spermacéti, on pourrait constater la présence de moins de 10 p. 100 de ces produits. Pour le vérifier, on a préparé et essayé les mélanges suivants :

Huile d'olive de graissage + 4 p. 100 d'huile de lin ;
Huile d'œillette + 5 p. 100 d'huile de lin ;
Huile d'olive + 5 p. 100 d'huile de poissons du Japon.

Ici encore les résultats étaient nets; ils témoignaient que le réactif possédait une sensibilité encore plus grande. Il ne m'a pas semblé utile d'aller plus loin dans cette voie.

Pour discerner si le précipité produit est fourni par une huile végétale siccative ou par une huile d'animaux marins, on dispose un petit entonnoir sur une fiole conique, formant support ; on y place un filtre sur lequel on jette le liquide et le précipité (1), en obturant par une plaque de verre. De cette façon, on n'est nullement incommodé par l'odeur du brome.

On laisse le liquide s'écouler à fond ; on verse sur le filtre 2 ou 3 cc. d'éther sulfurique, qu'on laisse couler à la partie supérieure du papier ; on replace la plaque de verre et on laisse égoutter complètement. On essore le filtre entre des doubles de papier

(1) Avec l'huile de colza, il faut, avant de filtrer, rendre le liquide homogène en l'additionnant de 10 cc. d'éther, comme cela a été dit plus haut.

Joseph, jusqu'à ce qu'il ne les tache plus ; on l'ouvre et on l'abandonne pendant une ou deux heures à l'air libre, après quoi on le replace sur un entonnoir propre, qu'on dispose au-dessus d'un tube à essais. Dans un autre tube à essais, on verse 5 ou 6 cc. de tétrachlorure de carbone, qu'on chauffe sur une petite flamme jusqu'à l'ébullition, et l'on verse le liquide bouillant sur le filtre, qu'on arrose sur tout son pourtour. Le liquide filtré est lui-même porté à l'ébullition, rejeté sur le filtre, recueilli dans le premier tube à essais, porté à nouveau à l'ébullition et versé une dernière fois sur le filtre.

Grâce à ces trois lavages et filtrations, le liquide clair ainsi obtenu contient en dissolution assez de précipité pour pouvoir être utilement étudié. Lorsqu'il est opalescent, il indique la présence d'huiles d'animaux marins. On le recueille dans un petit vase en verre ou une petite capsule en porcelaine, préalablement tarés ; on évapore à siccité complète au bain-marie et l'on pèse. Du poids du précipité on déduit la quantité de tétrachlorure à employer pour dissoudre ce précipité, dans la proportion de 2 cc. 5 de tétrachlorure par décigramme de substance ; soit V ce volume. Si, comme cela arrive, le résidu ne pèse que 7 ou 8 milligrammes, on doit employer un volume très faible de liquide, difficilement mesurable. Voici comment on y parvient : on prend un tube effilé, qu'on remplit de tétrachlorure de carbone ; on laisse tomber le liquide goutte à goutte, en les comptant, dans une petite éprouvette jaugée, et on lit le volume correspondant à ce nombre de gouttes. On en déduit le volume moyen d'une goutte. Il est aisé maintenant de déterminer le nombre de gouttes N à mesurer avec ce tube pour avoir un volume V de liquide.

On prépare, d'autre part, un petit tube à essais fermé à un bout, long de 15 centimètres environ et large de 4 à 6 millimètres. On y laisse couler le nombre N de gouttes de tétrachlorure de carbone, et, au moyen d'un trait de plume, on marque extérieurement le niveau de ce liquide qu'on rejette. On sèche l'encre dans la flamme pour en assurer la fixité. On dispose, d'autre part, au-dessus de ce petit tube, un entonnoir de 3 à 4 centimètres de diamètre, dont on a étiré la douille de façon à la réduire brusquement en pointe, et l'on s'arrange de façon que la pointe pénètre un peu dans le tube. Cela fait, on verse 2 ou 3 cc. de tétrachlorure de carbone ; dans le vase qui contient la substance pesée, on porte au-dessus d'une petite flamme de gaz, en agitant constamment, et l'on verse le liquide chaud dans l'entonnoir. On rince le vase et l'entonnoir avec quelques gouttes de tétrachlorure de carbone. On a de cette façon recueilli dans le tube le précipité et un excès de solvant.

On chauffe le tube au-dessus d'une petite flamme de gaz, en ayant soin de l'incliner, d'*appliquer la chaleur à la partie supérieure du liquide* et d'agiter constamment le tube pour favoriser le départ du solvant. Si l'on se tient un peu éloigné de la flamme, le liquide distille régulièrement sans surchauffe; on continue jusqu'à ce que, le tube étant ramené dans la position verticale, le liquide affleure au trait d'encre. On bouche alors le tube ou, ce qui est mieux, on le scelle à la lampe. Après trois ou quatre heures de repos, on en examine le contenu, qui peut avoir l'un des trois aspects suivants :

Liquide clair et limpide, surmontant un précipité gélatineux................ ; Précipité gélatineux occupant la totalité du volume	Le précipité bromé provenait d'une huile végétale siccative.
Liquide opalescent, blanc ou jaunâtre, renfermant parfois une trace de précipité lamellaire et brillant..........	Le précipité bromé provenait d'une huile d'animaux marins.
Liquide limpide, non opalescent, dépourvu de précipité gélatineux ou parfois légèrement trouble.	Huile de pieds d'animaux terrestres.

Comme on le voit, si la différence est très nette pour les huiles siccatives et les huiles d'animaux marins, elle l'est moins pour les huiles d'animaux terrestres. Heureusement, il est un bon moyen de les différencier. Lorsque le précipité bromé est dû à la présence d'huile d'animaux marins, il se forme presque immédiatement après l'addition du réactif bromé à l'huile en essai. Avec les huiles d'animaux terrestres, il ne se forme qu'un trouble long à se résoudre en un précipité.

Les cas où il y a lieu de différencier si le produit bromé est dû à des huiles d'animaux marins ou terrestres sont d'ailleurs fort rares, car les huiles de pieds ne donnent un précipité que lorsqu'elles sont pures ou dans un très grand état de richesse, et l'intensité du précipité ainsi fourni n'est pas supérieure à celle donnée par une addition de 5 p. 100 d'huile d'animaux marins (1) ou d'huile de lin à des huiles non siccatives ou demi-siccatives.

Analyse des cuivres et mattes industriels,

Par M. P. Truchot.

(*Suite et fin*) (2)

Dosage du sélénium et du tellure. — La méthode que nous préconisons pour le dosage de ces deux éléments, lesquels, quoique

(1) Exception pour le spermacéti.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 1.

relativement rares, se présentent assez fréquemment dans les cuivres noirs provenant des usines de l'ouest des Etats-Unis, est celle de M. Keller.

Comme elle est peu connue en France, nous décrivons en quelques lignes son mode opératoire : 100 gr. de cuivre sont dissous, après addition de 2 à 4 gr. de sulfate ferreux, dans 400 cc. d'AzO^3H (D=1.42). On fait bouillir jusqu'à expulsion des vapeurs nitreuses. On dilue, on refroidit, puis on ajoute une quantité suffisante d'ammoniaque pour maintenir en solution tout le cuivre. On fait bouillir, on laisse déposer et on filtre. On lave à l'eau ammoniacale, et, si le précipité contient encore du cuivre, on le redissout et on répète la précipitation.

L'hydrate ferrique précipité entraîne, en combinaison, l'arsenic, l'antimoine, le phosphore, le sélénium et le tellure. On le redissout dans la quantité juste nécessaire d'acide chlorydrique dilué, et on sature le liquide *froid* d'hydrogène sulfuré. Les sulfures sont filtrés, lavés et mis en digestion avec une solution saturée de sulfure de sodium. On filtre ensuite, et le filtrat est acidifié avec AzO^3H, puis évaporé à sec. On doit procéder à cette opération avec soin, afin d'éviter toute perte d'acide sélénieux. Le résidu contient les acides sélénieux et tellureux, du nitrate de sodium et un peu de soufre. On lui ajoute 200 cc. d'HCl concentré, et l'on fait bouillir jusqu'à expulsion complète de AzO^3H. On a, à ce moment, le sélénium et le tellure à l'état d'acide sélénieux et tellureux. Après refroidissement, on filtre sur un filtre de Gooch, et on lave plusieurs fois avec HCl concentré.

Dans le filtratum, on fait alors passer à refus un courant d'acide sulfureux, qui précipite le sélénium. Après dépôt, on filtre dans un creuset de Gooch, et on lave avec HCl concentré, environ deux ou trois fois. On lave ensuite avec HCl dilué chaud, puis à l'eau et enfin à l'alcool concentré. On fait sécher et on pèse.

Le filtratum contenant le tellure est dilué au double de son volume avec de l'eau, amené à l'ébullition et traité pendant quelques minutes par un courant d'acide sulfureux. On laisse refroidir, on filtre et on finit l'opération comme pour le sélénium.

Dosage du phosphore. — Le phosphore, qui a été précipité en même temps que le sélénium et le tellure, reste dans le liquide filtré provenant du traitement par l'hydrogène sulfuré.

Afin d'être sûr de la complète séparation de l'arsenic, le liquide est chauffé à 70-80 degrés, puis traité de nouveau par l'acide sulfhydrique. On filtre, s'il y a lieu, puis on prive la solution filtrée d'hydrogène sulfuré par l'ébullition. On ajoute 2 à 3 cc. d'une

solution saturée de perchlorure de fer *exempt de phosphore et d'arsenic*. On chauffe à 70 degrés ; on ajoute un léger excès de carbonate de chaux précipité pur, jusqu'à formation d'un précipité rougeâtre de phosphate ferrique ; on filtre et on lave à l'eau froide.

On dissout ce précipité à l'aide de 15 à 25 cc. d'acide nitrique à 50 p. 100 bouillant. Quand tout est dissous, s'il y a un trouble dû à du soufre, on fait bouillir. On laisse refroidir ; on sursature par un léger excès d'ammoniaque, et on redissout le peu d'hydrate ferrique précipité par quelques gouttes d'AzO^3H. On chauffe ensuite à 60 degrés, et l'on précipite par la liqueur molybdique, sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Dosage du soufre. — On attaque 1 gr. de matte ou 5 gr. ou plus de cuivre, selon sa teneur présumée en soufre, en suivant la méthode que nous avons décrite ici-même (1). La dissolution a lieu à l'aide d'AzO^3H, puis la destruction du soufre *fondu* mis en liberté est effectuée par le brome à douce température.

Si le résidu contient des sulfates insolubles, il devra être fondu avec un peu de carbonate de soude, selon le procédé connu, et la nouvelle solution sera ajoutée à la première ; puis on précipitera par le chlorure de baryum.

Dosage de l'or et de l'argent. — On prélève 50 ou 100 gr. de l'échantillon de cuivre ou de matte. On les attaque, dans un grand becherglass, par la quantité nécessaire d'acide nitrique *exempt de chlore*, ajouté par petites portions. Pour 50 gr. de cuivre, on emploie environ 350 cc. d'AzO^3H ($D = 1.2$). On chauffe très *doucement*, en agitant de temps à autre. Lorsque tout le cuivre ou la matte paraissent bien attaqués et que le soufre flottant dans la liqueur paraît bien jaune, on filtre, après avoir fait bouillir, afin de chasser les vapeurs nitreuses ; puis on lave; l'or reste sur le filtre avec le résidu insoluble, composé principalement de soufre et de sulfates insolubles, d'acide antimonique, etc.

Le filtre est alors incinéré dans un scorificatoire à l'entrée de la moufle, *très lentement*, en ayant soin d'éviter toute perte par entraînement mécanique. Au bout de quelques minutes, le filtre est incinéré ; on ajoute alors 5 à 6 gr. de plomb pauvre, un peu de verre de borax et on scorifie. Aussitôt que la scorie est assez chaude, on coule dans une lingotière. On détache le culot de plomb ; on le nettoie ; puis on le coupelle dans les conditions connues. Le bouton d'or obtenu est ensuite pesé.

La liqueur filtrée, contenant l'argent, est étendue à 1 litre, puis

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1899*, p. 574.

additionnée de 3 ou 4 cc. d'une solution saturée de chlorure de sodium. On laisse reposer le tout dans un endroit tiède, pendant une nuit. Le lendemain, on filtre ; on lave le chlorure d'argent et on incinère le filtre dans les conditions indiquées plus haut, en recouvrant, si on le juge utile, d'un peu de bicarbonate de soude. On scorifie et on coupelle, en prenant les précautions connues pour éviter toute perte d'argent soit par volatilisation, soit par absorption.

Cette méthode générale d'analyse donne des résultats parfaitement exacts, et, quoiqu'elle soit d'une exécution quelque peu longue (elle exige en moyenne cinq jours de travail), sa commodité permet de l'employer presque dans tous les cas.

Les résultats des analyses ci-dessous ont été obtenus à l'aide des procédés décrits ci-dessus.

	CUIVRE NOIR du Boléo	MATTE BLEUE du Boléo	BOUES ÉLECTROLYTIQUES de Butte-City (Kellex).	
			1	2
Cuivre	92 960	61.4200	11.010	13.820
Soufre	1.003	22.9000	SO^4 5.268	10.680
Fer	4.687	13.5900	»	0.800
Manganèse	0.084	0 9940	»	»
Cobalt	0.738	0.3640	»	»
Nickel	0.197	0.1060	»	»
Zinc	0.223	0.2140	»	»
Plomb	0.116	0.0225	0.916	2.070
Antimoine	0.012	0.0021	6.250	2.440
Arsenic	0.009	»	2.107	1.090
Tellure	0.000	0.0000	1.174	0.892
Sélénium	0.000	0.0000	0.394	0.718
Phosphore	0.186	0.0199	»	»
Argent	0.0146	0.0063	53.894	55.150
Or	0.0000	0.0000	0.2959	0.198

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Alloxane réactif des sels ferreux, du zinc métallique et d'autres métaux. — M DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1901). — Liebig et Wöhler ont montré que les solutions d'alloxane sont colorées en bleu par les protosels de fer en présence de l'ammoniaque ; M. Denigès s'est demandé s'il ne serait pas possible de se servir de l'alloxane pour caractériser les protosels de fer ; mais, ce corps

n'étant pas un produit qu'on trouve facilement dans le commerce, il a cherché le moyen de préparer un réactif alloxanique sensible et stable en partant de l'acide urique, qu'on peut aisément se procurer.

Il prend 2 gr. de cet acide, qu'il introduit dans un ballon avec 2 cc. d'AzO^3H à 40° Baumé; il se produit une réaction accompagnée de dégagement de vapeurs nitreuses; lorsque cette réaction est terminée, M. Denigès achève la dissolution de l'acide urique et sa transformation en alloxane en ajoutant 2 cc. d'eau distillée, et il chauffe jusqu'à clarification du mélange; il complète ensuite 100 cc.

Si l'on prend quelques cc. de cette solution, qu'on y ajoute une solution de sel ferreux et une ou deux gouttes de lessive des savonniers, il se produit une belle coloration bleue, qui passe au jaune clair, par suite de la transformation du sel ferreux en sel ferrique. On peut ainsi déceler le fer au minimum dans une solution n'en contenant pas plus de 1 centième de milligr.

M Denigès a pensé que le réactif alloxanique ainsi préparé pouvait servir à caractériser le zinc métallique et même d'autres métaux, et ses prévisions se sont réalisées; en mettant une lame de zinc dans un tube contenant 2 ou 3 cc. du réactif en question, et en portant à l'ébullition, il se dégage de l'hydrogène qui, à l'état naissant, transforme l'alloxane en alloxantine et l'acide nitrique en nitrate d'ammoniaque, en apportant ainsi tous les éléments nécessaires à la formation de l'acide purpurique; celui-ci se combine au zinc pour former du purpurate de zinc. Cette réaction se traduit donc par la production d'une coloration jaune, qui devient orangé, s'il y a une suffisante quantité de purpurate de zinc formé.

Avec le magnésium, la coloration est carmin; avec le cadmium, on obtient une teinte grenadine; le fer donne une teinte jaune brunâtre; le nickel et le cobalt, une coloration orangé; le manganèse, une coloration rouge carmin, moins intense que celle qui se produit avec le magnésium.

Pour celles de ces colorations qui sont communes à plusieurs métaux, on peut les différencier en ajoutant une ou deux gouttes de lessive des savonniers; on a alors, avec le zinc et le cadmium, une coloration carmin; avec le magnésium, une teinte violette; avec le manganèse, bleu-violet; avec le fer, bleue; avec le cobalt, rouge-bordeaux; avec le nickel, sépia, puis rouge foncé.

Dosage des persulfates alcalins au moyen de l'iodure de potassium. — M. ALLARD (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er décembre 1901). — Le plus simple des procédés de dosage des persulfates alcalins consiste à les mettre en contact avec l'iodure de potassium; il y a mise en liberté d'une certaine quantité d'iode, qu'on titre à l'aide de l'hyposulfite de soude.

MM. Rupp et Moreau considèrent ce procédé comme donnant de bons résultats, si l'on a soin d'opérer en liqueur acide (1) ; d'autre part, MM. Imbert et Mourgues, qui ont opéré sur un persulfate de potasse pur, ont montré que ce mode de dosage donne constamment des résultats trop faibles, soit qu'on opère en milieu acide, soit qu'on agisse sur une liqueur neutre.

M. Allard a, de son côté, essayé ce procédé, et il a opéré sur un persulfate de potasse obtenu par double décomposition entre du persulfate d'ammoniaque et du chlorure de potassium.

Il a mis en présence 50 cc. d'une solution à 1 p. 200 de ce persulfate de potasse, 20 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 25 p. 100 et 2 cc. de SO^4H^2. Après une heure et quart de contact, le dosage a été effectué, et M. Allard a trouvé 104 p. 100 de persulfate de potasse ; au bout d'une heure et demie, il a trouvé 106 p. 100 ; au bout de trois heures, 107,8 p. 100.

Le dosage en milieu acide donne donc des chiffres trop forts.

Dans une deuxième série d'expériences, M Allard a opéré dans les mêmes conditions, sauf suppression des 2 cc. de SO^4H^2. Au bout de quinze minutes, il a trouvé 96,48 p. 100 ; au bout de trente minutes, 99,94 p. 100 ; au bout d'une heure, 100,4 p. 100; au bout de deux heures et demie, 100,4 p. 100.

Ces expériences prouvent qu'en opérant en liqueur neutre, le dosage des persulfates alcalins par l'iodure de potassium donne des résultats très précis, si l'on a la précaution de laisser les liqueurs en contact pendant une heure environ.

Ce mode de dosage s'applique au persulfate d'ammoniaque aussi bien qu'au persulfate de potasse.

Dosage du fer. — M. P. NICOLARDOT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, octobre 1901, p. 686). — L'auteur reprend l'étude des oxychlorures ferriques de Béchamp et met à profit le fait suivant, observé par Wyrouboff, qu'une solution de chlorure ferrique neutre, maintenue à l'ébullition, brunit, et qu'en y ajoutant une solution d'un sulfate, il y a précipitation de sulfate d'un oxyde de fer condensé.

L'auteur a observé que le chlorure ferrique maintenu à 125 degrés forme une combinaison complexe dans laquelle le rapport de Fe à Cl est égal à 1, et dont le sulfate est insoluble.

Voici le mode opératoire :

Le composé (alliage) est dissous dans l'eau régale ; on chasse AzO^3H par HCl à l'ébullition et l'on chauffe à 125 degrés pendant 4 heures ; on étend à 500 cc. dans un ballon ; on porte à l'ébullition ; on ajoute 1 gr. de sulfate d'ammoniaque et l'on fait bouillir pendant un quart d'heure ; on laisse alors le précipité se rassembler et on filtre sans arrêt sur un filtre à tissu serré.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 214.

S'il existe du mercure et du cadmium, dont les chlorures sont volatils à 125 degrés, on neutralise exactement avec de l'ammoniaque et l'on ajoute du sulfate d'ammoniaque ; on fait bouillir ; on filtre ; on neutralise de nouveau par l'ammoniaque et l'on fait bouillir sans addition de sulfate ; la séparation est alors complète.

Les phosphates, arséniates, molybdates, vanadates, se précipitent en même temps que le fer, dont on peut les séparer par fusion, ce qui facilite l'analyse des alliages et des aciers spéciaux. L. L.

Empoisonnement par le zinc provenant de l'émail d'un ustensile de cuisine émaillé. — MM LESCŒUR et VERMESCH (*Bulletin du Syndicat des pharmaciens du Nord* de janvier-février 1901.) — MM. Lescœur et Vermesch ont eu l'occasion de constater, à Lille, des phénomènes d'intoxication chez plusieurs personnes faisant partie d'une même famille. Tout d'abord, ils songèrent à des accidents de botulisme, dus à l'absorption de viande avariée ; les symptômes éprouvés consistaient en vomissements incessants, coliques, déjections non sanguinolentes, soif ardente. L'analyse chimique des aliments (bouillon, viande et légumes) ingérés par les victimes de l'empoisonnement permit de constater la présence du zinc. Ces aliments avaient été préparés dans un grand pot-au-feu en fer émaillé, bleu extérieurement et blanc à l'intérieur ; l'émail de ce pot-au-feu contenait du zinc.

La méthode employée pour l'analyse a consisté à désorganiser la matière organique par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique ; après destruction de la matière organique, le liquide a été traité, en liquide chlorhydrique, par l'hydrogène sulfuré ; le précipité formé a été séparé ; le liquide filtré a été additionné d'acétate de soude et soumis de nouveau à l'action de l'hydrogène sulfuré ; le nouveau précipité formé contenait le zinc à l'état de sulfure, mêlé à du sulfure de fer et à des matières organiques ; après lavage à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, le précipité a été calciné dans un creuset de porcelaine ; les cendres ont été traitées à l'ébullition par SO^4H^2 dilué ; il s'est formé une solution jaune (contenant du fer), qui a été neutralisée par le carbonate de soude ; on a fait bouillir avec l'acétate de soude ; on a filtré et on a cherché le zinc dans le filtratum par les réactions caractéristiques de ce métal : formation, avec l'hydrogène sulfuré, d'un précipité insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, soluble dans HCl ; formation, avec le prussiate jaune, d'un précipité soluble dans la potasse à chaud ; formation, avec le carbonate de soude, d'un précipité blanc, gélatineux, qui, humecté de nitrate de cobalt et chauffé, donne une coloration verte.

La présence du zinc dans l'émail étant établie, il y avait lieu

d'expliquer pourquoi l'on avait pu se servir de la marmite pendant assez longtemps sans qu'il se produisît aucun accident ; MM. Lescœur et Vermesch font remarquer, à ce propos, que l'émail de la marmite abandonnait facilement le zinc qu'il contenait au contact des liquides acides ; il faut donc admettre que, le jour où les accidents d'intoxication se sont produits, les aliments du pot-au-feu possédaient une acidité qui ne s'était jamais manifestée, et cette hypothèse est rendue vraisemblable par la forte proportion de légumes (carottes, céléris, etc.) riches en acides organiques qui avaient été mis dans la marmite.

En ce qui concerne l'attribution des accidents au botulisme, MM. Lescœur et Vermesch font observer qu'en général, les symptômes d'intoxication dus aux viandes avariées n'apparaissent jamais que plusieurs heures après l'ingestion de ces viandes, ce qui semble confirmer l'opinion de ceux qui considèrent le botulisme comme une maladie microbienne. D'après MM. Lescœur et Vermesch, il suffit que ces phénomènes se manifestent peu de temps après l'ingestion des aliments pour qu'on soit autorisé à écarter l'hypothèse d'accidents dus à des viandes avariées, et, si l'on se trouve en présence d'accidents assez graves, on doit soupçonner un empoisonnement par le cuivre, le zinc ou le plomb, et recourir le plus rapidement possible à l'analyse chimique.

Dans l'espèce observée par MM. Lescœur et Vermecsh, les malades guérirent assez rapidement ; on leur a administré du lait et de l'eau albumineuse et, le lendemain, ils étaient rétablis.

Composition du colostrum de femme. — M. H. LAJOUX (*Journal de pharmacie et de chimie* des 15 août et 1er septembre 1901). — Le colostrum de femme est un liquide jaune, plus ou moins épais et visqueux, coagulable par la chaleur, alcalin au tournesol, devenant filant lorsqu'il est additionné d'ammoniaque.

Histologiquement, il est caractérisé par les corpuscules de Donné, formés par l'union de globules graisseux réunis dans une membrane de cellule avec noyau.

Avant, pendant et immédiatement après la parturition, le colostrum ne renferme que de l'albumine avec de la globuline, mais sans caséine ; celle-ci apparaît bientôt, tandis que l'albumine diminue et disparaît complètement au bout de quelques jours.

Les résultats indiqués par les chimistes relativement à la composition du colostrum ont été obtenus en soumettant ce liquide au même procédé d'analyse que le lait, et les seules matières dosées jusqu'ici ont été : les matières protéiques (caséine et albumine), le beurre, le lactose et les sels ; quelques chimistes signalent des principes indéterminés.

Il est surprenant que l'attention des chimistes n'ait pas été éveillée par la viscosité du colostrum, qui fait penser à la présence d'une mucine.

Voici, d'ailleurs, les divers procédés analytiques auxquels le colostrum a été soumis jusqu'ici : 1° on a dosé la matière grasse, le lactose et les cendres, et on a calculé les albuminoïdes par différence, en retranchant le poids des éléments dosés de celui des matières fixes ; 2° on a dosé, non seulement la matière grasse, le lactose et les cendres, mais encore la caséine et l'albumine, et, en retranchant du poids des matières fixes le poids des éléments dosés, on obtient le poids des principes indéterminés ; 3° on a employé un procédé consistant dans les opérations suivantes : verser 10 cc. de colostrum dans 100 cc. d'alcool à 95° ; recevoir le coagulum sur un filtre séché à 100 degrés et taré ; laver à l'alcool à 95°, afin d'enlever le lactose et la plus grande partie du beurre ; laver à l'éther pour enlever le reste du beurre ; sécher le filtre à 100 degrés et peser ; on calcine le filtre et on retranche le poids des cendres du poids du coagulum pour avoir le poids des albuminoïdes.

Nous publions ci-contre un tableau qui indique les résultats qu'a obtenus M. Lajoux en procédant récemment à des analyses de colostrum.

L'examen des chiffres de ce tableau montre que le dosage des matières protéiques par l'alcool donne approximativement les mêmes chiffres que le dosage par différence ; il montre encore que, dans les premiers jours qui suivent l'accouchement, le poids de ces matières protéiques est plus élevé que dans le lait fait et que ce poids diminue rapidement ; quant aux matières désignées sous le nom de matières azotées ou matières protéiques, elles ne sont pas formées exclusivement de caséine et d'albumine ; elles renferment de la mucine, qui est beaucoup moins azotée.

En examinant le tableau ci-contre, on voit que le poids du lactose, dans le colostrum, est plus faible que dans le lait, et que le colostrum contient plus de principes minéraux que le lait.

Quant au beurre, sa proportion varie ; elle peut être égale, inférieure ou supérieure à celle qu'on trouve dans le lait ; on ne doit pas oublier, d'ailleurs, que la proportion de beurre augmente progressivement du commencement à la fin de la traite ; l'indice de réfraction, déterminé avec le réfractomètre de Zeiss, est d'autant plus élevé que le colostrum est plus jeune ; même pour le lait de femme fait, l'indice de réfraction est toujours plus élevé que celui du lait de vache (de 1,4590 à 1,4620) et se rapproche de celui de la margarine (1,4650 à 1,4700).

Les chiffres que donne M. Lajoux permettent de suivre, presque jour par jour, les changements éprouvés, dans sa composi-

Analyses de colostrums (*Composition par litre*).

Nos D'ORDRE	PROVENANCE	MATIÈRES FIXES A 95 DEGRÉS	BEURRE	MATIÈRES AZOTÉES	LACTOSE (anhydre)	CENDRES	INDICE DE RÉFRACTION DU BEURRE	OBSERVATIONS
1	Femme A.............	gr. 158.99	gr. 21.30	gr. 89.72	gr. 42.87	gr. 5.10	1.4690	Primipare, 20 ans. L'enfant n'a pas encore tèté. Colostrum visqueux, jaune foncé, se prend en masse par la chaleur, tiré au sein droit *18 heures après l'accouchement*.
2	Id.	107.00	14.50	30.47	59.13	2.90	1.4675	Colostrum moins visqueux, ne se prenant plus en masse par la chaleur, tiré *2 jours et demi après l'accouchement*.
3	Id.	134.20	41.80	24.07	65.33	3.00	1.4675	Colostrum jaunâtre, ne contient plus trace d'albumine, pris *5 jours après l'accouchement*.
4	Id.	148.80	57.20	23.99	64.71	2.90	1.4655	Colostrum à peine jaunâtre, *7 jours après l'accouchement*.
5	Id.	134.40	44.30	20.35	67.25	2.50	1.46425	Liquide blanc, *8 jours après l'accouchement*, toujours pris au même sein.
6	Femme B.............	186.80	79.50	57.88	45.32	4.10	1.4700	Multipare, 24 ans. L'enfant n'a pas tèté. — *9 heures après l'accouchement*.
7	Mélange des colostrums de 3 femmes.........	137.70	9.20	82.30	40.40	5.80	»	*Accouchées depuis 10 à 12 heures*. — Mélange jaune extrêmement visqueux.
8	Femme C.............	178.40	30.20	93.41	51.19	3.60	1.4668	Secondipare, 23 ans, *accouchée depuis 28 heures*.
9	Femme D.............	136.60	46.10	39.64	46.66	4.30	1.4668	Primipare, 27 ans, traite totale des 2 seins, *4 jours après l'accouchement*.
10	Femme E	189.40	85.00	39.29	62.01	3.10	1.4647	Primipare, *accouchée depuis 10 jours*. Colostrum jaune, épais, visqueux.

tion, par le colostrum d'une même femme (n°s 1, 2, 3, 4 et 5). Ces mêmes chiffres et ceux du n° 10 prouvent combien est variable, d'une femme à l'autre, la durée de la période colostrale.

Lacto-mucine. — Cette matière spéciale, que contient le colostrum et qui communique à ce liquide une consistance visqueuse est, pour M. Lajoux, une mucine, à laquelle il donne le nom de *lacto-mucine*.

Cette mucine rend certains colostrums tellement visqueux qu'il est difficile de traiter par l'eau bouillante, en vue du dosage du lactose, le mélange de sable et de lait desséché, préalablement épuisé par l'éther. La solution sucrée obtenue est mucilagineuse et précipite par l'acide acétique, ce qui n'a pas lieu pour les solutions obtenues dans les mêmes conditions avec le lait fait.

Parfois, la lacto-mucine se dépose spontanément sous forme d'une gelée transparente, qui se présente, au microscope, comme composé d'une matière amorphe renfermant de rares globules gris et quelques corpuscules de Donné.

Cette gelée peut être purifiée par des lavages avec l'eau distillée, mais ces lavages diminuent son volume, attendu qu'elle se dissout lentement dans l'eau, probablement en se modifiant.

Elle est soluble dans les solutions alcalines et dans l'acide chlorhydrique concentré ; sa solution dans le carbonate de potasse est précipitée par l'acide nitrique; un excès de cet acide redissout le précipité.

Ses solutions ne sont pas coagulées par la chaleur ; elle possède la plupart des réactions des matières albuminoïdes, et, chose remarquable, si multipliés qu'aient été les lavages, l'eau lui enlève constamment une substance réduisant nettement la liqueur cupro-potassique.

Le dépôt muqueux qu'on observe dans certains colostrums est donc une *mucine vraie*, c'est-à-dire un *gluco-protéide*.

Cette mucine ne se dépose spontanément que très exceptionnellement, mais on peut en obtenir la précipitation au moyen de l'acide acétique ; la mucine purifiée, hydrolysée par les acides minéraux étendus, donne une solution réduisant la liqueur cupro-potassique.

M. Lajoux n'a pu obtenir jusqu'ici qu'une faible quantité de lacto-mucine pure, séparée comme il vient d'être dit ; il se réserve d'en faire une étude approfondie lorsqu'il aura pu en recueillir une quantité suffisante ; en attendant, il s'est livré à une série d'expériences qui ont porté sur le coagulum formé par l'alcool dans le colostrum ; ce coagulum, lavé comme il a été dit plus haut, ne retient que des traces de glucose ; pour achever de le purifier, M. Lajoux délaie dans 50 cc. d'eau le coagulum résultant du traitement de 10 cc. de colostrum ; il

met ensuite le mélange dans un dialyseur dont le septum a 13 centimètres de diamètre ; au bout de vingt-quatre heures, l'eau du vase extérieur réduit la liqueur cupro-potassique ; en prolongeant la dialyse pendant plusieurs jours, et en changeant l'eau du vase extérieur, on constate que l'eau contient toujours une matière réductrice ; quant au contenu du septum, il possède également des propriétés réductrices, et cette action augmente si l'on fait bouillir le liquide avec un acide minéral dilué (il faut neutraliser la liqueur avant d'ajouter le réactif).

M. Lajoux a tenté d'isoler la matière réductrice de la lacto-mucine en neutralisant par l'eau de baryte le liquide résultant de l'hydrolyse par SO^4H^2 dilué ; la presque totalité des albuminoïdes se précipite avec le sulfate de baryte ; le filtratum, évaporé au bain-marie, abandonne un résidu sirupeux, ayant une saveur légèrement sucrée et une odeur de mélasse, réduisant lentement, mais abondamment, la liqueur cupro-potassique. Cette matière sucrée contient une petite quantité de matières albuminoïdes ; les essais de purification par le sous-acétate de plomb auxquels s'est livré M. Lajoux ne lui ont pas donné de bons résultats. Le dosage de la matière réductrice reste donc incertain, et cela, d'autant plus que le terme de la réaction est souvent difficile à saisir.

Si le coagulum formé par l'alcool est bien un mélange de matières albuminoïdes et de mucine, sa teneur en azote doit être inférieure à ce qu'elle serait s'il était formé exclusivement d'albumine et de caséine; c'est ce que l'expérience démontre.

En effet, dans une des analyses qu'a faites M. Lajoux, il a obtenu un coagulum qui, rapporté au litre, pesait 57 gr. 90, et qui a donné 6 gr. 72 d'azote : ce chiffre, multiplié par 6.397, correspond à 42 gr. 98. Il y a donc un écart de 14 gr. 92, qui représente la partie non azotée de la mucine, et qui correspond nécessairement à une quantité plus élevée de mucine, ce qui abaisse d'autant la teneur du colostrum en matières albuminoïdes vraies.

Salicylage des conserves de tomates. — M. CARLES (*Société de médecine et de chirurgie de Bordeaux,* séance du 11 octobre 1901). — M. Carles appelle l'attention sur un procédé de conservation des conserves de tomates, qui consiste à les additionner de 1 gr. de salicylate de soude par litre de conserves. Dans cette proportion, ce sel est décomposé, et il se forme 0 gr. 85 d'acide salicylique. Etant donnée la grande consommation de conserves de tomates dans certaines familles, on peut craindre qu'une telle proportion d'acide salicylique n'occasionne des accidents.

Vanille falsifiée. — M. LECOMTE (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de décembre 1901). — Il arrive parfois que des

vanilles de qualité inférieure ou épuisées sont recouvertes de cristaux d'acide benzoïque destinés à leur donner l'aspect de la vanille givrée. On peut reconnaître la fraude en recherchant le point de fusion de ces cristaux, mais on peut, par un procédé plus simple, distinguer le givre naturel du givre d'acide benzoïque : on fait dissoudre dans l'alcool un peu de phloroglucine placée dans un verre de montre ; on ajoute au liquide un peu d'HCl, puis on place dans le mélange, à l'aide d'une aiguille, un cristal de givre ; il se produit une couleur rouge, si le givre est de la vanilline ; on n'observe aucune coloration avec le givre d'acide benzoïque.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche du potassium. — M. REICHARD (*Chemiker Zeit.*, 1901, Rép. 220). — L'auteur préconise l'emploi d'une solution saturée d'acide picrique ou de picrate de soude; le picrate de potasse est encore moins soluble que le chlorure double de platine et de potassium (1 p. 260); il y a tout lieu de recommander l'emploi du picrate de soude très soluble. Le picrate de potasse se sépare sous forme d'aiguilles. La réaction est encore sensible avec une solution à 1/2 p. 100 de potassium. Elle peut également servir pour la recherche du cæsium et du rubidium, les picrates de ces deux métaux étant encore moins solubles que le picrate de potasse. Il est nécessaire d'éliminer préalablement les sels ammoniacaux, qui donnent naissance à des précipités. Les sels de lithium et de sodium n'exercent aucune influence sur la réaction, mais il est bon de transformer en chlorure les carbonates, par addition de la quantité d'HCl exactement nécessaire. En présence du cyanure de potassium, il se produit une coloration brune, lorsqu'on ajoute la solution de picrate de soude. Cette coloration est due à la formation d'acide isopurpurique ou d'acide picrocyanique. Les ferrocyanures, ferricyanures, sulfocyanures ne donnent pas cette réaction. C. F.

Recherche de faibles quantités d'arsenic dans les matières alimentaires. — M. J. C. BERNTROPP (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1902, p. 11). — Ordinairement, il y a une grande difficulté à déceler la présence de l'arsenic dans les matières alimentaires à l'aide de l'appareil de Marsh.

Les méthodes diverses employées pour la destruction des matières organiques sont très incommodes, à cause du temps qu'elles nécessitent. Une grande simplification est donnée par la méthode suivante, qui n'exige pas la destruction du carbone lors-

que les substances organiques sont dissoutes dans l'eau et même pour des quantités très faibles d'arsenic.

Cette méthode a été trouvée en exécutant des expériences ayant pour but de rechercher la présence de l'arsenic dans des bières et de séparer ce corps d'avec d'autres substances, telles que l'antimoine, les sulfures. En premier lieu, il faut remarquer qu'il n'est pas possible d'employer la méthode de Gutzeit, à cause de la grande production de mousse lors du passage de l'hydrogène sulfuré et de la présence d'albuminoïdes.

L'auteur utilise, dans ses recherches, l'action du brome sur une combinaison arsénicale en présence de l'ammoniaque et la précipitation par la mixture magnésienne en présence du phosphate de soude, le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien entraînant le précipité d'arséniate.

L'auteur emploie la méthode suivante pour la recherche de l'arsenic dans la bière :

On verse dans un litre (ou plus) de la bière à analyser quelques gouttes de brome ; on agite de temps en temps et on laisse en contact pendant 12 heures ; on ajoute alors 5 cc. d'une solution de phosphate de soude et 10 cc. de mixture magnésienne ; on laisse au repos pendant 24 heures.

On décante la solution claire et on recueille le précipité sur un filtre ; on le lave deux fois avec de l'eau ammoniacale au 1/3, et, sur le filtre, avec 50 à 100 cc. de SO^4H^2 au 1/8 chaud ; on recueille cette solution dans le flacon où s'est faite la précipitation et où il reste encore quelques cristaux qui se dissolvent également. Cette solution est introduite dans un ballon de Kjeldahl, additionnée d'un peu de nitrate de potasse et chauffée jusqu'à décoloration. Dans cette dernière partie, on détruit les matières albuminoïdes. La solution est alors prête pour l'application de la méthode de Gutzeit, Marsh ou tout autre, applicable à la recherche de l'arsenic.

Pour essayer la sensibilité de la méthode décrite ci-dessus, l'auteur a pris une goutte de liqueur de Fowler (0,0005 gr. d'acide arsénieux) dans 250 gr. de bouillon additionné de quelques gouttes de brome.

Après 12 heures de repos, il a décanté la solution surnageante et agité le reste avec 200 cc. d'eau ; il a décanté à nouveau après repos, et il a exprimé dans un linge le précipité formé. Après addition de mixture magnésienne au liquide provenant de l'expression, comme il a été dit plus haut, il a obtenu à l'appareil de Marsh un miroir très net. Il est certain qu'une quantité dix fois moindre d'arsenic donnerait encore un anneau caractéristique à l'appareil de Marsh.

Cette méthode est applicable à la bière, aux sirops, etc. Pour les sirops, on en prend 50 gr., qu'on étend à 500 cc.

L'auteur continue ses recherches, afin de rendre sa méthode quantitative. L. L.

Dosage volumétrique du bioxyde de plomb dans le minium. — M. LIEBIG (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1901, p. 616). — A 0 gr. 5 de minium finement tamisé, on ajoute, dans un petit ballon, un peu d'eau, puis 25 cc. de solution décinormale d'hyposulfite de soude et 10 cc. d'une solution à environ 30 p. 100 d'acide acétique. La dissolution effectuée, on ajoute 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 1 p. 10 et 2 à 3 cc. d'iodure de zinc et d'amidon et l'on titre l'excès d'hyposulfite avec une solution décinormale d'iode; la quantité de solution d'iode employée, multipliée par 239 (poids moléculaire du bioxyde de plomb), donne la teneur pour 100 du minium en bioxyde de plomb. La fin de la réaction est indiquée par le changement de coloration du liquide, qui, du jaune citron, passe au jaune sale, par suite de la formation de l'iodure d'amidon.

C. F.

Dosage du permanganate de potasse à l'aide de l'hyposulfite de soude. — M. A. ALANDES (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1901, p. 574). — L'auteur a établi, par des essais quantitatifs, que la réaction entre le permanganate de potasse et l'hyposulfite de soude a lieu d'après la formule:

$$8\,KMnO^4 + 3Na^2S^2O^3 = 3\,Na^2SO^4 + 3\,K^2SO^4 + K^2O + 8MnO^2.$$

Cependant il peut, à côté de cette réaction, s'en produire une autre suivant l'équation :

$$2\,KMnO^4 + 6\,Na^2S^2O^3 = 3\,Na^2S^4O^6 + 3\,Na^2O + K^2O + 2\,MnO^2.$$

C. F.

Solubilité de quelques sels. — MM. H.-C. GREENISH ET F.-A. UPSHER SMITH (*Pharmaceutical Journal*, 1901, p. 774 et 806). — Les chiffres suivants indiquent la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre 1 partie de sel :

Carbonate d'ammoniaque : 3.94 à 16 degrés 6 (1 gr. de sel est neutralisé par 18 c. cubes d'acide sulfurique normal).

Bicarbonate de potasse : 3.21 à 16 degrés 1. (Résidu au rouge : 69 p. 100).

Bicarbonate de soude : 11.08 à 15 degrés 5. (On peut tolérer, dans ce produit, 2 p. 100 de carbonate neutre ; pour s'assurer que cette limite n'est pas dépassée, il faut dissoudre 1 gr. de sel dans 20 cc. d'eau, en agitant très légèrement, et ajouter à la solution 2 cc. d'acide sulfurique décinormal ; l'addition au mélange de deux gouttes de solution de phénolphtaléine ne doit pas produire de coloration).

Carbonate de potasse anhydre : 0.91 à 15 degrés 5.

Carbonate de soude à 10 H^2O : 1.66 à 15 degrés.

Carbonate de lithine : 72.8 à 15 degrés 5.

Phosphate d'ammoniaque : 0.76 à 14 degrés 7. (Résidu au

rouge : 84 p. 100 de pyrophosphate de magnésie, provenant du précipité obtenu avec le sulfate de magnésie ammoniacal).

Phosphate de soude : 6.91 à 15 degrés.

Azotate de potasse : 3.77 à 15 degrés 5.

Permanganate de potasse : 18.7 à 15 degrés 5.

Arséniate de soude anhydre : 4.88 à 15 degrés 5.

Hypophosphite de soude anhydre : 0.92 à 15 degrés 5.

Azotite de soude : 1.36 à 15 degrés 5.

Salicylate de soude anhydre : 0.93 ; hydraté : 0.88 à 15 degrés.

Sulfite de soude à $7H^2O$: 2.0 à 15 degrés 5.

Sulfophénate de soude : 5.48 à 14 degrés 7.

Acétate de plomb : 2.37 à 15 degrés 5.

Acétate de potasse sec : 0.422 ; hydraté à 10 p. 100, 0,379 à 15 degrés.

Chlorate de potasse : 16.53 à 15 degrés 5.

Bichromate de potasse : 9.93 à 15 degrés 8.

Benzoate d'ammoniaque : 5.10 à 14 degrés 4.

Benzoate de soude pur anhydre : 1.72 à 15 degrés.

Benzoate de soude commercial : 1.68.

Borate de soude : 23.69 à 16 degrés 4.

Sulfate potasse : 9.65 à 15 degrés.

Sulfate de soude à $10H^2O$: 2.88 à 14 degrés 7 ; 2.68 à 15 degrés 2 ; 2.44 à 15 degrés 8.

Hydrate de chaux : en CaO, 780 ; en $Ca(OH)^2$, 590 à 15 degrés 5.

Potasse caustique pure : 0.882 ; commerciale à 87,5 p. 100 de KOH : 0. 772 à 15 degrés 5.

Citrate de potasse pur : 0.65 ; commercial à 94 p. 100 : 0.61 à 15 degrés 5.

Tartrate neutre de potasse à 1/2 H^2O : 0,658 à 16 degrés 7.

Tartrate acide de potasse pur : 225.3 ; commercial à 97 p. 100 : 218.6 à 14 degrés 4.

Tartrate de potasse et de soude à $4H^2O$: 1.392 ; anhydre : 1.868 à 15 degrés. A.D.

Dosage du manganèse dans l'acier et le fer. — M. E. BŒRNER (*Stahl und Eisen*, 1901, (21). p. 1167). — On pèse 2 gr. de l'échantillon à analyser, qu'on introduit dans un ballon d'Erlenmeyer, et on dissout dans 60 cc. cubes d'AzO^3H (densité = 1.2); on porte à l'ébullition et l'on ajoute une pincée de bioxyde de baryum (0 gr. 03 suffisent); lorsque la dissolution est terminée, on ajoute 5 cc. d'HCl, 75 cc. d'eau et l'on porte pendant 5 à 7 minutes à l'ébullition, de manière à chasser le chlore; à la solution refroidie on ajoute 20 à 25 gr. de carbonate de soude ; on dilue avec de l'eau à 6 ou 700 cc.; on chauffe ; on précipite le fer par l'oxyde de zinc et l'on titre au permanganate de potasse. C. F.

N. B. — La seule modification apportée à une méthode connue est celle consistant à ajouter 0 gr. 03 de bioxyde de baryum.

Influence d'un long parcours sur la composition de l'eau à différentes époques de l'année. — M. H. MASTBAUM. — (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1901, p. 31). — La plus grande partie de l'eau consommée par la ville de Lisbonne est fournie par l'Alvellia ; cette eau parcourt 114 kil. de canalisation, en partie souterraine, en partie à ciel ouvert ; en été, il arrive journellement 24 à 26.000 mètres cubes d'eau. Pour rechercher les variations que peut subir la composition de l'eau dans la canalisation, pendant un espace de trois jours, l'auteur a analysé des échantillons prélevés à la source et à l'arrivée au réservoir à trois jours d'intervalle ; cette étude a été faite en mars et en avril, après la période des pluies de printemps, et en septembre-octobre, après une longue période de sécheresse.

L'eau provient d'une couche calcaire, et, pendant le parcours, sa teneur en extrait sec, déjà faible à l'origine, diminue encore ; au printemps, on a constaté une diminution de 9 à 12 milligr., et, en automne, de 20 à 27 milligr. La teneur en chaux diminue, au printemps, de 1.7 à 6.2 milligr., et, en automne, de 2.3 à 16,4 milligr. La haute température de la seconde période provoque une plus forte décomposition des bicarbonates de chaux et de magnésie ; en admettant un débit moyen de 25.000 mètres cubes par jour, il se sépare, au printemps, 210 kilog., et, en automne, 491 kilogr de carbonates alcalino terreux. La teneur en SO^4H^2 éprouve aussi une faible diminution, parce qu'il se précipite aussi du sulfate de chaux ; la perte est plus grande dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Les différences sur la silice et l'oxyde de fer sont très faibles et sont dans les limites d'erreur d'analyse. Mais, par contre, dans tous les échantillons, on a observé, après transport, une augmentation de la richesse en chlore plus forte au printemps qu'à l'automne ; l'auteur n'a pu trouver de ce fait aucune explication satisfaisante, car on ne peut mettre en cause une pollution par des eaux résiduaires, comme l'a démontré l'absence complète d'ammoniaque, d'acide nitreux et aussi l'étude bactériologique.

La perte à la calcination diminue aussi, et l'auteur attribue cette diminution à l'épuration automatique par destruction des matières organiques, comme cela se produit dans les cours d'eau à ciel ouvert ; cette opinion est confirmée par l'accentuation du phénomène en automne et par la faible augmentation de AzO^3H.

Pendant l'année, la composition de l'eau subit des oscillations qui se font déjà sentir au printemps, mais c'est surtout pendant la période du 11 octobre au 30 novembre qu'elles sont devenues très sensibles. On ne peut admettre qu'il y a eu simple dilution par les eaux pluviales, car les variations des divers éléments ne sont pas proportionnelles.

Dosage de l'azote total de l'urine. — M. JOLLES (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1901, p. 321). — Diluer 5 cc. d'urine avec 5 cc. d'eau ; prélever 5 cc. du mélange ; y ajouter environ 150 cc. d'eau, 2 cc. de SO^4H^2 (D. = 1.84) et 1 cc. de solution de permanganate de potasse à 4/1000 ; porter à l'ébullition et ajouter de la solution de permanganate par fractions de 1 cc., jusqu'à ce que le liquide conserve sa coloration rose après un quart d'heure d'ébullition ; décolorer alors le liquide avec quelques gouttes d'acide oxalique et concentrer à 25 cc. ; après refroidissement, le liquide est neutralisé, jusqu'à réaction légèrement alcaline, par addition de lessive de soude ; on introduit le liquide dans l'azotomètre avec 15 cc. d'une solution d'hypobromite de soude et une quantité d'eau suffisante pour obtenir 100 cc. ; on dose l'azote dégagé, dont le poids est déterminé en faisant les corrections de température et de pression. On obtient la solution d'hypobromite en dissolvant 400 gr. de soude caustique dans de l'eau et ajoutant, après refroidissement, 100 gr. de brome et de l'eau en quantité suffisante pour compléter le volume d'un litre.

Dix-huit analyses, portant sur des urines diverses (normales, sucrées, albumineuses, etc.), ont donné de 94.7 à 99.7 p. 100 de l'azote trouvé par le procédé Kjeldahl.

A. D.

Dosage de l'acide urique à l'état d'urate d'ammoniaque. — MM. OTTO FOLIN et A. SHAFFER (*Zeits. f. physiologische Chemie*, 1901. p. 552). — M. Worner et Jolles ayant contesté qu'on puisse obtenir la précipitation complète de l'acide urique par le procédé de M. Folin, qui consiste à le transformer en urate d'ammoniaque, MM. Folin et Shaffer ont fait des essais tendant à vérifier leurs assertions ; ils ont constaté qu'après les deux heures de repos conseillées par M. Folin, il se précipite encore de 2 à 4 milligr. d'acide urique pour 100 cc. d'urine.

D'après M. Jolles, il ne faudrait ajouter à l'urine que quelques gouttes d'ammoniaque, après le sulfate d'ammoniaque, parce que, d'après lui, une proportion trop considérable d'ammoniaque donne un abondant précipité de phosphates qui rend le lavage et la filtration difficiles ; or, d'après MM. Folin et Shaffer, la quantité de phosphates formés dépend, non de l'ammoniaque ajoutée, mais de la chaux et de la magnésie que renferme l'urine.

L'ammoniaque ajoutée à l'urine, sans sulfate d'ammoniaque, détruit l'acide urique ; mais cette destruction n'a pas lieu en présence d'un sel ammoniacal ; la proportion d'ammoniaque à ajouter est de 3 à 4 cc. pour 100 cc. d'urine.

MM. Folin et Shaffer considèrent comme important de filtrer l'urine avant le traitement, afin de la débarrasser d'une substance que Worner a appelée *substance mucoïde* et qui est précipitée par le sulfate d'ammoniaque sous forme de précipité transparent ; on

peut éliminer cette substance en même temps que les phosphates, qu'on précipite par l'urane.

En définitive, MM. Folin et Shaffer ont adopté le procédé suivant : ils prennent 300 cc. d'urine, qu'ils additionnent de 75 cc. d'un réactif composé de 500 gr. de sulfate d'ammoniaque, 5 gr. d'acétate d'urane, 60 cc. d'acide acétique à 10 pour 100 et 650 cc. d'eau ; ils filtrent au bout de cinq minutes ; ils prennent 125 cc. de filtratum, qu'ils additionnent de 5 cc. d'ammoniaque concentrée, et ils laissent reposer jusqu'au lendemain ; ils filtrent à la trompe ; ils lavent avec une solution de sulfate d'ammoniaque à 10 p. 100 ; ils entraînent le précipité, avec une pissette, dans un verre de Bohême ; ils ajoutent 15 cc. de SO^4H^2 concentré, et ils titrent avec le permanganate de potasse N/20, en s'arrêtant à l'apparition d'une teinte rose persistante.

Chaque cc. de permanganate N/20 correspond à 3 milligr. 75 d'acide urique ; on ajoute 3 milligr. pour les 100 cc. d'urine employés, afin de compenser la quantité d'urate d'ammoniaque qui reste en solution.

Formule modifiée du réactif d'Esbach pour le dosage de l'albumine urinaire. — M. GAVALOWSKI (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1901, p. 324).

Acide picrique.	10 gr.
Acide citrique.	20 gr.
Dissoudre dans eau.	500 cc.
Ajouter alcool à 95°	350 cc.
Eau, q. s. pour	1000 cc.

A. D.

Nouvelle réaction de l'acétone. — M. STERNBERG. — (*Chemiker Zeit.* 1901, Rép. 181). — Si l'on acidifie une solution aqueuse d'acétone à l'aide de quelques gouttes d'acide phosphorique, et qu'on ajoute une petite proportion d'une solution de sulfate de cuivre et d'une solution d'iodure de potassium iodé, il se produit une sorte de trouble d'aspect floconneux et de couleur brune. Sous l'action de la chaleur, le liquide se décolore, et il se sépare un abondant précipité gris blanc. Ce précipité est très pulvérulent et contient de l'iode et du cuivre à l'état de combinaison organique ; il est presque insoluble dans l'eau. La réaction est très sensible. L'alcool donne une réaction analogue, mais il faut chauffer pendant très longtemps, et le précipité formé est peu important. C. F.

Sur les bacilles de la tuberculose dans le lait et les produits de laiterie. — M. L. RABIAWITZCH (*Chem. Centralblatt*, 1901, p. 264, d'après *Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 55).

— L'auteur a examiné, au point de vue de la présence des bacilles tuberculeux, une série de laits vendus à Berlin à des prix élevés sous le nom de « lait pour enfants » et il y a trouvé des bacilles de la tuberculose. Par contre, le lait des vaches éprouvées à la tuberculine n'en contenait pas. L'auteur a montré que le lait peut être infecté, non seulement par la tuberculose mammaire, mais aussi quand les vaches réagissent à la tuberculine. Pour démontrer la présence des bacilles de la tuberculose dans le lait, il faut faire une étude physiologique ; l'examen microscopique ne suffit pas, car on a découvert dans le lait et dans le beurre un organisme très semblable à celui de la tuberculose, qui peut fausser les conclusions Le lait ne se modifie pas chimiquement par la tuberculose mammaire ; on ne connaît pas d'action chimique caractéristique causée par la bacille de Koch sur le lait.

Les bacilles tuberculeux ne sont pas tués par l'acide lactique, mais conservent leur virulence. On en retrouve dans les fromages frais ou vieux, dans le beurre et le képhir ; on doit en retrouver aussi dans la margarine.

L'auteur recommande de n'employer, pour l'alimentation des enfants, que du lait provenant de bêtes éprouvées à la tuberculine.

E. S.

Les protéides du jaune d'œuf et les éléments protéiques du blanc d'œuf. — MM. TH. B. OSBORNE et G. F. CAMBELL (*Biedermanns Centralblatt*, 1901, n° 8, p. 565, d'après *Journ. amer. chem. Soc.* 22, p. 379 et 422).

On a extrait du jaune d'œuf une quantité notable de substance protéique, par une solution de chlorure de sodium ; cette substance a été reprécipitée par dialyse ou dilution. Elle se compose d'une protéine avec 15-30 p. 100 de lécithine, que l'alcool extrait, mais que l'éther ne dissout pas. La protéine restant a une composition constante. Par la digestion avec la pepsine, il se forme de la paranucléine. Si l'on calcule la composition des deux substances sans acide phosphorique, on obtient des chiffres si voisins qu'on pourrait considérer la protéide et la nucléine comme des combinaisons du même corps protéique avec l'acide phosphorique ou un acide organique phosphoré très simple.

La continuation de leurs précédents travaux sur la précipitation fractionnée du blanc d'œuf de poule par le sulfate d'ammoniaque a permis aux auteurs de trouver, dans la fraction moyenne, à côté de l'ovalbumine, la conalbumine, qui se coagule un peu plus tôt. Ils différencient donc :

1. L'*ovomucine*, qui se coagule à 75-78 degrés ; un corps glycoprotéique (environ 7 p. 100) est précipité par dilution ou dialyse.

2. L'*ovalbumine*. La température de coagulation dépend de la richesse de la solution en albumine et chlorure de sodium. Une

solution d'ovalbumine de 1 à 5 p. 100, avec 10 p. 100 de chlorure de sodium, se coagule à 71 degrés. La rotation spécifique est [α]D = — 29°40 ; on sépare 3 à 5 p. 100 d'hydrates de carbone à l'état d'osazone.

3. La *conalbumine,* tout à fait semblable à la précédente, se coagule à 58 degrés et a une rotation spécifique [α]D = — 36°39.

4. L'*ovomucoïne,* qui domine dans les dernières fractions, est incoagulable et a une rotation spécifique [α] D = — 61°2.

La composition de ces quatre corps est :

	Carbone p. 100	Hydrogène p. 100	Azote p. 100	Soufre p. 100	Oxygène p. 100	Phosphore p. 100
	—	—	—	—	—	—
1	50.69	6.71	14.49	2.28	25.85	»
2 } 3 }	52.75	7.10	15.51	1.62	22.90	0.122
4	49.2	6.45	12.71	2.38	29.44	»

Réaction sensible de la santonine. — M. PERCY PAIN (*Pharmaceutical Journal*, 1901 (2), p. 131). — Dans un tube à essai, dissoudre un petit cristal de santonine dans 2 à 3 cc. de nitrite d'éthyle et ajouter quelques gouttes de solution de potasse ; on obtient une belle coloration rouge rosée. La coloration ne se produit que par l'addition de potasse, caractère distinctif de l'aloïne et de la résorcine, que le nitrite d'éthyle colore en rouge.

A. D.

Caractères de l'huile de noyaux d'abricots. — M. K. DIETERICH (*Chemist and Druggist*, 1901, p. 699).

	Huile	Acides gras
	—	—
Densité	0.915 — 0.921	0.9095
Point de solidification. . . .	— 14 à — 20 degrés	0 degré
— de fusion.		4 — 5
Réfractomètre à 25 degrés . .	65 à 67	56
Indice d'acide	3.5 à 3.6	—
— de saponification . . .	193 à 215	—
— d'iode.	100 à 109	99 à 100

A. D.

Colchique et colchicine. — M. L. SCHULKE (*American Journal of pharmacy*. 1901, p 293). — Trois méthodes différentes de dosage de la colchicine, dans les semences ou les bulbes, ont donné :

	Semences	Bulbes
	—	—
Première méthode . .	0.9 p. 100	0.6 p. 100
Deuxième — . .	0.6 —	0.4 —
Troisième — . .	0.4 —	0.4 —

Les semences étant toujours plus riches en colchicine que les bulbes, il n'y a aucune raison pour maintenir ces derniers dans les formulaires. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Die Untersuchung Landwirthschaftlicher und gewerblich wichtiger Stoffe. — (*Analyse des principales matières agricoles et industrielles*, par le professeur Dr. Koenig. — 2e édition (Paul Parey, éditeur, à Berlin), 1 vol. de 824 pages avec 248 gravures et une planche en couleur. — La première édition de cet important ouvrage a paru il y a une dizaine d'années. Mais, depuis cette époque, la chimie analytique agricole a fait de notables progrès, autant par l'introduction dans la pratique de nouvelles méthodes analytiques que par les perfectionnements apportés aux méthodes anciennes, et surtout par l'unification des méthodes analytiques réalisées par la Fédération des stations agronomiques allemandes, ainsi que par les réunions successives des chimistes. Une nouvelle édition du livre de M. le Dr Kœnig était devenue nécessaire, non pas une nouvelle édition revue et augmentée suivant la formule habituelle, mais une édition entièrement remaniée, mise au niveau des connaissances acquises et répondant aux besoins de tous les laboratoires s'occupant de chimie agricole ou des industries agricoles.

C'est pour répondre à ces besoins qu'auteur et éditeur n'ont rien négligé pour la réussite de la nouvelle édition d'un *traité* devenu classique, et nous en félicitons bien vivement l'un et l'autre.

Comme dans la première édition, le traité du savant chimiste allemand décrit successivement, dans leurs détails, l'analyse des matières suivantes : Terres arables, minérales, terres à tourbes, pierres diverses, calcaires, strontianite, grès, chaux, ciments, fumiers et litières, engrais artificiels (avec indications spéciales pour chaque engrais), cendres végétales et animales, fourrages, produits de laiteries et fromageries, matières grasses, produits des sucreries, des glucoseries, miel, produits des distilleries, des vinaigreries et des brasseries, du vin et de ses matières premières ; on y trouve ce qui concerne l'analyse des eaux potables et résiduaires, l'attaque des végétaux par la fumée et la poussière, les essais de laines, les essais des semences, etc.

De nombreuses tables, toutes modernes, terminent cet important ouvrage. Nous constatons avec plaisir que les coefficients d'analyses sont tous calculés d'après les nouveaux poids atomiques basés sur $O = 16$.

L'impression et les figures, surtout celles représentant les images microscopiques, sont fort bien soignées. Nous estimons que ce livre rendra service à tous ceux de nos collègues qui lisent l'allemand.

D. Sidersky.

O limite dos methodos de pesquiza do acido salicylico e a ficticia salicylagem dos vinhos portuguezes, par Ferreira da Silva.

A pretendida salicylagem dos vinhos portuguezes, par Ferreira da Silva.

Relance de vista sobre a questao dos vinhos portuguezes no Brazil, par Ferreira da Silva.

Ces trois brochures sont relatives à la question de l'acide salicylique dans les vins. Nos lecteurs ont lu dans les *Annales* les intéressantes études que MM. Ferreira da Silva et Pellet ont consacrées à cette question. M. Ferreira da Silva l'a étudiée, on peut le dire, aussi complètement que possible, et il a mis les chimistes en garde contre les erreurs qu'on peut commettre lorsqu'on ne caractérise que des traces d'acide salicylique.

Estudo e unificacao dos methodos de analyse dos vinhos azeites e vinagres. — Travail de la Commission nommée par la *Direction générale de l'agriculture* (Lisbonne, 1901). — Le travail entrepris par la Commission de la Direction générale de l'agriculture a eu pour but d'unifier les méthodes d'analyse des vins, vinaigres et huiles.

Ces méthodes y sont résumées très clairement.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinctions honorifiques. — Deux membres du Syndicat des chimistes et essayeurs de France ont reçu des distinctions honorifiques ; ce sont MM. Cicile, de Paris, et Mestre, de Bordeaux, qui ont été nommés *Chevaliers du Mérite agricole* par décret du 3 janvier 1902. Nous leur adressons nos sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne, L. BARNÉOUD & Cie,

TRAVAUX ORIGINAUX

Monographie des textiles imitant la soie ; la soie artificielle ; sa recherche dans les tissus,

Par M. Duyk.

Depuis quelques années, on a cherché à substituer à la soie fournie par le *Bombyx* différentes matières textiles, dont les unes s'en rapprochent plus ou moins par leurs caractères propres, tandis que d'autres, ne possédant pas naturellement les qualités qui sont la caractéristique du précieux textile, peuvent néanmoins les acquérir, jusqu'à un certain point, grâce à divers artifices. C'est ainsi que l'industrie parvient à fabriquer maintenant, à des prix avantageux, des étoffes d'aspect agréable, suffisamment solides, imitant très bien les tissus de soie naturelle.

Au nombre des succédanés naturels de la soie, il convient de citer, tout d'abord, certains duvets connus sous les noms de *soie végétale*, de *coton-soie*, et qui proviennent de différentes espèces de plantes appartenant aux genres *Asclepias*, *Callotropis*, *Epilobium* et *Eriodendron*, ou bien encore sous ceux de *soie*, de *poil de nacre*, filaments brillants sécrétés par la glande du byssus de certains Lamellibranches du genre *Pinna*.

Mais il est à remarquer que l'industrie exploite peu ces genres de textiles, peut-être à cause de leur rareté, vraisemblablement en raison de la faible résistance qu'ils offrent à la traction.

C'est surtout le *poil* du *cotonnier* ou *coton,* textile si abondant, qui a été l'objet d'expériences multipliées en vue de lui communiquer les qualités de la soie, c'est-à-dire l'éclat et le brillant, alliés à une certaine souplesse. En fait, cette fibre se présente, à l'état sec, sous l'aspect d'un tube plat et contourné sur lui-même, peu fait pour réfléchir uniformément les rayons lumineux, à la manière de la soie, dont le tube est lisse et exempt d'anfractuosités.

Pour communiquer au tissu de coton, naturellement terne et sans apparence, l'aspect soyeux qui flatte l'œil, on a essayé, tout d'abord, d'enduire la fibre qui le forme de certains vernis ou apprêts de composition variable. Le *coton glacé* ou *coton-diamant* ne serait autre chose que du coton recouvert d'une couche cireuse ou d'empois, puis lustré.

Plus tard, on a cherché à modifier la fibre dans sa structure, même en faisant agir sur elle certains réactifs, tels que les alcalis, les acides concentrés, certains sels métalliques ; on doit à

Mercer, chimiste anglais, un procédé permettant de donner, jusqu'à un certain point, au coton et à quelques autres fibres, lin, jute, etc., une apparence soyeuse.

Ce procédé qui, en 1844, fut l'objet d'une demande de brevet, a bientôt pris le nom de *mercerisage* ; il consiste essentiellement à immerger à basse température la fibre textile dans une lessive concentrée de soude caustique (D = 1.33), qui la gonfle en lui communiquant la forme d'un cylindre plein sur la section duquel on ne distingue plus que vaguement la trace du canal primitif ; cet épaississement ayant lieu aux dépens de la longueur, la fibre se contracte énergiquement. C'est pour obvier, dans une certaine mesure, à ce dernier inconvénient qu'on maintient le fil en tension pendant toute la durée de l'immersion dans la lessive. Après son passage dans la solution alcaline mercerisante et élimination de toute trace d'alcali caustique, soit par des lavages à grande eau, soit par des traitements à la vapeur, on donne à la fibre blanchie du brillant et le « craquant » particulier de la soie. en la faisant passer dans un bain de savon blanc assez concentré, puis on la turbine et on la tord à moitié ; on la passe enfin dans un bain d'acide sulfurique très léger. Après toutes ces opérations, on constate que le coton a sensiblement augmenté de poids ; c'est qu'en effet 4 à 5 p. 100 d'eau se sont fixés sur la molécule de cellulose, pour former avec elle un hydrate $C^{12}H^{20}O^{10}H^{2}$.

Quant à la fibre elle-même, elle a acquis des propriétés nouvelles : outre qu'elle disperse maintenant mieux la lumière, sa résistance s'est accrue et peut être évaluée au double de celle du coton ordinaire ; enfin, elle fixe avec beaucoup plus de facilité que ce dernier les matières colorantes, qui viennent ainsi, à leur tour, ajouter quelque chose à la beauté du tissu mercerisé.

Le coton *mercerisé* prend le nom de *simili-soie* lorsqu'il a subi une préparation spéciale, soit qu'on le revête d'un vernis composé de cellulose dissoute dans la liqueur de Schweitzer ou à l'état de collodion, soit qu'on l'animalise au moyen de la *fibroïne* ou de l'*acide lanigénique*, qui sont la substance même de la soie et de la laine, et qu'on obtient en dissolvant les déchets de ces textiles dans des lessives alcalines.

Les tissus mercerisés imitent tant bien que mal la soie naturelle, mais il est facile de les distinguer de cette dernière, car ils conservent toujours en partie leurs caractères anatomiques propres, ce qui permet de les identifier facilement au microscope et par leurs réactions microchimiques.

La *soie artificielle* proprement dite n'a plus rien de la structure

organisée de la fibre végétale, plus ou moins modifiée par des traitements qui, on l'a vu, n'agissent que superficiellement.

C'est *M. de Chardonnet* qui, le premier, imagina de se servir de la matière même dont est constituée la fibre végétale, la *cellulose*, pour en former des fils à surface lisse et brillante. Ce chimiste et ses imitateurs ont voulu autant que possible se rapprocher de la nature pour réaliser la fabrication de la soie artificielle, et, de même que la soie naturelle est le résultat de la dessiccation à l'air d'une matière albuminoïde sécrétée par le ver (pupe, chrysalide) qui en forme son cocon, de même la soie artificielle est obtenue en faisant coaguler les solutions épaisses de produits convenablement choisis, sortant d'ouvertures capillaires, véritables trous de filières, au travers desquelles elles sont poussées.

Il y a à peine quinze ans que M. de Chardonnet communiqua à l'Académie des sciences de Paris sa découverte de la soie à base de collodion, et, depuis lors, un grand nombre d'inventions ayant trait à la fabrication de produits similaires ont vu le jour.

Je me propose de passer rapidement en revue quelques-uns des plus connus.

La *soie au collodion* a, comme son nom l'indique, pour origine a cellulose nitrée, préalablement dissoute dans un liquide suffisamment volatil (alcool-éther, acétone, etc.); la solution épaisse, filtrée, s'il le faut, trois ou quatre fois, et à laquelle on incorpore souvent certaines substances aptes à communiquer de la souplesse et de la solidité au produit, est introduite dans des cylindres métalliques munis d'ouvertures capillaires, au travers desquelles un courant d'air comprimé à 15, 20 et jusqu'à 60 atmosphères de pression la force de passer. Les filaments qui s'écoulent sont reçus directement dans un acide étendu, puis filés encore humides et moulinés ; ce traitement, qui a pour but de les dénitrifier, est insuffisant ; la fibre obtenue est inflammable et, conséquemment, inutilisable. Pour obvier à cet inconvénient, on remplace maintenant l'acide par des agents réducteurs plus énergiques, tels que les sels de fer au minimum, les sulfhydrates alcalins ou alcalino-terreux, qui dénitrifient tellement bien la soie ainsi traitée que sa teneur en azote tombe à moins de 0,20 p. 100 ; le produit final est parfait. Généralement, la fibre de soie artificielle est imprégnée aussi d'une matière saline (borate, silicate, etc.), dans le but de la rendre incombustible.

La *soie Pauly* est une soie cellulosique, dans la fabrication de laquelle le collodion est remplacé par une solution de cellulose dans la liqueur de Schweitzer (ammoniure de cuivre). La solu-

tion est rendue plus visqueuse encore par l'addition de certaines substances ayant pour but de donner de l'élasticité et de la souplesse au filament, qu'on reçoit dans un acide dilué (acide acétique), où il se coagule.

La *soie Draeper* et *Tomkins* est obtenue au moyen d'une solution de cellulose dans le chlorure de zinc, additionnée d'une faible proportion de chlorure alcalino-terreux ; la fibre est reçue dans l'alcool.

Depuis quelque temps, l'industrie tente de lancer une nouvelle soie artificielle, dont la composition chimique la rapproche de la soie du Bombyx et sur laquelle on paraît fonder de grandes espérances. Cette soie est à base de gélatine ; elle est connue sous le nom de *soie Vandura*, dénomination étrange et dont le sens étymologique échappe, son inventeur ayant pour nom Adam Millar.

Ici les solutions cellulosiques sont remplacées par une mixture chaude, épaisse, renfermant environ 60 p. 100 de gélatine et d'autres ingrédients, parmi lesquels le bichromate de potasse.

Les filaments sont reçus dans une chambre contenant des vapeurs de formaldéhyde, sous l'influence desquelles ils s'insolubilisent. Les produits obtenus jusqu'à présent ne paraissent pas encore donner toute satisfaction : on leur reproche d'être rudes au toucher, cassants et très hygroscopiques.

Il est certain que, si l'on arrive un jour à apporter certaines améliorations à la préparation de ce textile, on aura beaucoup de peine, sans le secours du microscope, à le différencier de la soie naturelle, dont il offre, en plusieurs points, les propriétés chimiques.

La soie artificielle cellulosique semble la seule qui, par ses qualités et son bon marché (le prix du kilogramme s'élèverait seulement à fr. 4,50), ait pu, jusqu'à ce jour, se maintenir sur le marché. Elle peut, soit seule, soit mélangée d'autres fibres textiles, telles que les cotons, mercerisés ou non, lutter jusqu'à un certain point avec la soie naturelle.

Les diverses variétés de soie cellulosique dont il a été fait mention précédemment sont souvent *animalisées*, c'est-à-dire qu'on incorpore à leur masse ou qu'on en enduit les filaments de matières azotées diverses ; quelquefois ces matières sont remplacées par du caoutchouc. Elles ont alors, jusqu'à un certain point, l'éclat et le lustre et parfois même le craquant de la soie naturelle. Leur hygroscopicité est un peu plus considérable que celle de cette dernière, puisqu'elles absorbent 10 à 12 p. 100 de leur poids d'humidité ; en revanche, leur résistance est moindre

et égale aux trois quarts environ de celle de la soie naturelle. Leur affinité pour les matières colorantes est très énergique.

On reproche souvent à la soie cellulosique son peu de souplesse ; ce défaut, dû, à mon avis, à la grosseur relative de ses fibres, disparaîtra lorsqu'on sera parvenu à réduire encore davantage leur diamètre, lequel est présentement une et demie à quatre fois celui de la soie naturelle.

(*A suivre*).

Sur l'exécution de la réaction d'Halphen,

Par le Dr A. Steinmann,
Assistant au Laboratoire cantonal d'analyses de Genève.

La réaction d'Halphen, qui permet de déceler la présence de faibles quantités d'huile de coton dans un mélange d'huiles, est une des plus sûres et des plus élégantes parmi celles dont on fait usage dans l'analyse des huiles.

D'après Halphen, l'opération consiste à chauffer, dans un bain-marie ordinaire ou saturé de sel marin, un mélange à parties égales de l'huile à examiner, d'alcool amylique et d'une solution à 1 p. 100 de soufre dans le sulfure de carbone. En présence de l'huile de coton, il se produit, au bout d'un quart d'heure, une coloration rouge ; lorsque cette coloration ne se produit pas, on doit encore ajouter du sulfure de carbone soufré et recommencer le chauffage. Lorsqu'en réitérant cette opération, il ne se produit pas de teinte rouge, l'absence d'huile de coton est démontrée.

On a essayé de supprimer l'emploi de l'alcool amylique, lequel, au premier abord, ne semble agir que comme simple dissolvant, étant donné que le chauffage de l'huile avec la solution de soufre produit la réaction rouge en présence de l'huile de coton (1) ; on dut bientôt constater qu'en l'absence de l'alcool amylique, la réaction est beaucoup plus lente, moins intense et, par conséquent, moins sensible (2). L'action de ce dernier corps n'est, du reste, pas encore expliquée.

Le chauffage d'un mélange renfermant du sulfure de carbone, tel qu'il se pratique dans la réaction d'Halphen, présente des inconvénients ; le liquide bout et tend à être projeté au dehors ; l'odeur qui se dégage est très désagréable, et, si l'on fait beaucoup

(1) *Zeitschrift für öffentliche Chemie* 1899, p. 106.
(2) *Zeitschr. für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel,* 1901, page 25.

d'essais à la fois, les vapeurs de sulfure de carbone risquent de prendre feu.

On a cherché à éviter ces désagréments en chauffant le mélange dans un ballon muni d'un long tube servant de réfrigérant ; ce dispositif a deux désavantages : il est encombrant, et la température à laquelle monte le liquide en ébullition reste plus basse que celle du bain-marie. à cause du point d'ébullition du sulfure de carbone, ce dernier retombant constamment dans le récipient. Il en résulte que la réaction est moins rapide.

J'ai essayé un autre mode opératoire, qui ne me paraît pas avoir les défauts cités plus haut, tout en présentant les avantages de rapidité et de sensibilité de la méthode classique d'Halphen. Il consiste à faire la réaction soit en tube scellé, soit dans une éprouvette assez épaisse, munie d'un bouchon de verre maintenu à l'aide d'une ficelle. Voici comment on procède :

On prend un tube de verre ordinaire de 10 à 12 mm. de diamètre extérieur, dont les parois ont au moins 1 mm. d'épaisseur. On en prépare des tubes fermés et légèrement renflés d'un côté et étirés de l'autre côté en un tube pas trop petit (1/2 à 1 mm. de diamètre). La longueur de chaque tube peut varier de 8 à 12 centimètres.

D'autre part, on fait le mélange d'huile, d'alcool amylique et de sulfure de carbone soufré ; on le met dans une petite capsule et on l'introduit dans le tube en plongeant la pointe de celui-ci, préalablement chauffé, dans le liquide. Ce dernier est aspiré par la contraction de l'air et l'on arrête l'introduction du liquide dès qu'il occupe à peu près le quart du volume du tube. On ferme à la lampe et l'on place le tube scellé dans un bain-marie.

Lorsqu'on a une série d'essais à faire, il suffit de mettre les tubes dans une de ces corbeilles en fil de fer qui servent aux bactériologues pour tenir leurs tubes de cultures. On plonge le tout dans le bain-marie, en ayant soin de noter dans quelles cases du panier se trouve chacun des essais.

Le danger d'une explosion des tubes est très faible, si l'on se sert de tubes des dimensions indiquées et si l'on a soin de les mettre d'abord dans le bain-marie froid, qu'on chauffe ensuite. Pour éviter tout risque, il suffit, soit de regarder les tubes chauds à travers une glace, soit de ne les examiner qu'une fois refroidis.

Dans ces conditions, les expériences faites ont prouvé que la réaction a lieu aussi rapidement et est tout aussi sensible que dans le mode de faire classique d'Halphen. Par contre, les inconvénients de ce dernier procédé disparaissent. En effet, il n'y a pas à craindre de projection de liquide ; l'odeur désa-

gréable est complètement supprimée ; la température atteinte par le mélange est celle du bain-marie, ce qui n'arrive pas dans le procédé où l'on emploie un tube réfrigérant, et, enfin, il n'y a pas à risquer une inflammation des vapeurs qui se dégagent. De plus, on peut chauffer les tubes aussi longtemps qu'on le désire, sans avoir à renouveler l'addition de sulfure de carbone, comme on le fait dans la méthode habituelle ; on sait, par expérience, que la quantité de sulfure de carbone ajoutée est largement suffisante pour provoquer la réaction, à la condition qu'il ne soit pas chassé par volatilisation.

Dosage de l'extrait sec dans les vins,

Par le Dr E. Ackermann, chimiste cantonal à Genève.

Les travaux dont était chargé notre laboratoire, au moment des vendanges, nous ont mis dans l'obligation de renoncer à faire l'analyse des moûts. D'autre part, il est toujours difficile de recueillir des échantillons de moût de chaque région dans le court intervalle de temps réservé aux vendanges. Ces diverses considérations ont fait que nous avons préféré examiner les vins nouveaux seulement après la fermentation terminée. Nous avons ainsi obtenu rapidement un aperçu de la composition de ces vins, composition qui nous sert d'indication pour l'appréciation des vins soumis à notre examen.

Nous nous occupons, depuis un certain temps déjà, de rechercher une méthode de dosage direct du résidu des vins, méthode qui soit à la fois *plus rapide* et *moins coûteuse* que celle prescrite dans notre *Manuel suisse des denrées alimentaires.*

Le procédé officiel prévoit l'emploi de capsules en platine d'un poids se rapprochant de celui de 20 grammes. Actuellement, le prix élevé du platine, prix qui tend encore à augmenter, fait que l'acquisition d'un certain nombre de ces capsules exige un capital relativement important, qui n'est pas toujours à la disposition du chimiste. En outre, la dépense de temps et de gaz qu'exige le chauffage de l'extrait pendant deux heures et demie dans l'étuve n'est pas négligeable.

Pour éviter ces inconvénients, nous nous sommes servis, pour l'évaporation du vin, d'un certain nombre de capsules de platine ayant la forme de la capsule normale allemande, mais dont les dimensions sont réduites. Leur diamètre supérieur est de 5 cm. 5, la hauteur de 1 cm. 5 et leur poids varie de 8 à 9 grammes.

Après de nombreux essais, nous avons pu établir dans quelles

conditions on doit opérer pour obtenir, avec ces petites capsules, les mêmes résultats que ceux auxquels on arrive en se servant de capsules normales. Voici comment on procède :

On évapore 10 cc. de vin au bain-marie, jusqu'à ce que le résidu ne puisse couler, ce qui dure au plus 20 minutes ; puis on le dessèche pendant une heure dans l'étuve à eau de Mœslinger et l'on pèse. Il va sans dire que, lorsqu'on a un vin renfermant plus de 30 grammes d'extrait par litre, on doit, comme dans la méthode officielle, diminuer proportionnellement la quantité du vin à évaporer.

Les résultats obtenus ainsi concordent très bien avec ceux fournis par le procédé officiel.

La calcination du résidu se fait très facilement, surtout si l'on prend la précaution de chauffer préalablement et lentement la capsule sur une plaque d'aluminium, jusqu'à ce que le résidu se soit en grande partie carbonisé. On termine alors la calcination directement sur la flamme. Dans ces conditions, le charbon brûle avec une remarquable facilité. Un dosage d'extrait et de cendres, pratiqué selon les méthodes ci-dessus, réalise ainsi une notable économie de temps et d'argent. Aussi croyons-nous rendre service aux chimistes en leur faisant connaître ce mode opératoire.

Dosage polarimétrique du lactose,

Par M. A. Peytoureau

Docteur ès-sciences et en médecine,
Chimiste micrographe expert des Tribunaux.

Appelé, ces temps derniers, à faire de nombreux dosages de lactose au polarimètre et peu satisfait de la méthode ordinaire de préparation du lacto-sérum à l'aide du sous-acétate de plomb, je me servis, sur le conseil de M. Denigès (*Précis de Chimie analytique*, 1898, p. 686), du réactif acéto-picrique d'Esbach, préconisé par M. Thibault.

Les résultats que j'obtins furent si constamment inférieurs à la moyenne généralement admise que, soupçonnant quelque erreur de chiffre, je repris tous les calculs indiqués dans ledit volume ; ils étaient exacts.

Le principe de la méthode me paraissant cependant excellent, le procédé devait laisser à désirer par ailleurs. Je fus donc amené, voulant me faire une opinion définitive, à opérer en dehors du raisonnement indiqué par le ou les auteurs susnommés, car n'ayant pas eu le travail de M. Thibault entre les mains, je ne sais à qui revient l'erreur dont je parvins ensuite méthodiquement à constater la cause.

Le réactif acéto-picrique d'Esbach est ainsi constitué :

Acide picrique.........	10 gr.
— acétique.........	10 »
Eau q. s. pour..........	1000 cc.

On met dans un verre 40 cc. de lait et 40 cc. de réactif acéto-picrique ; on agite et on filtre ; le filtratum, quoique fortement coloré en jaune, se prête fort bien à l'examen polarimétrique. Le liquide est introduit dans un tube de 20 centimètres ou mieux de 50 centimètres, puis on examine au polarimètre à pénombre.

Mais laissons la parole à M. Denigès, qui ajoute : « On ob-
« tient ainsi une déviation D, comptée en degrés saccharimé-
« triques.

« Appelons Q la quantité de lacto-sérum dilué fournie par
« 40 cc. de lait, après addition du réactif picrique, et cherchons
« quelle eût été la déviation saccharimétrique, si le lacto-sérum,
« au lieu d'occuper un volume de Q cc., eût occupé le volume
« de 40 cc. du lait qui l'a fourni. En d'autres termes, calculons
« la déviation qu'eût fournie le lactose du lait en nature, si ce
« lait avait pu être examiné directement, sans variation de
« volume.

« Si le volume du lacto-sérum était réduit de Q cc. à 1 cc., ce
« liquide, Q fois plus concentré que celui qu'on a examiné, don-
« nerait une déviation Q fois plus forte, soit DQ ; mais, s'il était
« amené à 40 cc., la déviation deviendrait $\frac{DQ}{40} = D \times \frac{Q}{40}$;
« c'est la déviation vraie du lait essayé.

« Pour déterminer Q, mesurons une seconde déviation D'. qu'on
« obtiendra en examinant au polarimètre, après filtration, un
« nouveau mélange de 20 cc. de lait, 20 cc. de réactif picrique
« et 40 cc. d'eau.

« Supposons que 40 cc. de lait contiennent y cc. de coagu-
« lum ou de matières solidifiables par la liqueur acéto-picrique ;
« le volume du lacto-sérum dilué sera, dans la première expé-
« rience :

$$Q = 40 + 40 - y = (80 - y) \text{ cc.}$$

« et, dans la seconde :

$$Q' = 40 + \left(20 + 20 - \frac{y}{2}\right) = 80 - \frac{y}{2} = \frac{160 - y}{2} \text{ cc. »}$$

Jusqu'ici, rien à dire de l'argumentation de M. Denigès, mais là où je ne saurais le suivre, c'est quand il ajoute :

« Les déviations étant en raison inverse des volumes, on aura « la relation :

$$\frac{D}{D'} = \frac{\frac{160 - y}{2}}{80 - y} = \frac{160 - y}{160 - 2y}.$$

On ne saurait, en effet, comparer ainsi que les volumes successifs occupés par une même quantité de lait.

Or, nous avons à nous occuper de liquides différents.

Abandonnant cette comparaison, tenons-nous en donc au raisonnement que nous a donné la formule

$$x = D \frac{Q}{40} \quad (1)$$

x étant la déviation réelle du lait essayé.

Appliquons-la au deuxième cas :

$$x = D' \frac{Q'}{40} \quad (2)$$

x étant encore ici la déviation réelle du lait.

Si l'on tient compte, comme le dit avec raison M. Denigès, que

$$Q = 80 - y$$

$$Q' = 80 - \frac{y}{2}$$

on a

$$\frac{D(80 - y)}{40} = \frac{D'\left(80 - \frac{y}{2}\right)}{20}$$

donc, effectuant,

$$y = \frac{80(D - 2D')}{D - D'}$$

Portant cette valeur de y dans (1)

$$x = D\left[\frac{80 - \frac{80(D - 2D')}{D - D'}}{40}\right]$$

puis

$$x = D\frac{[80(D - D') - 80(D - 2D')]}{40(D - D')} = \frac{2DD'}{D - D'},$$

et, enfin :

$$x = \frac{2DD'}{D - D'}$$

J'ai cru qu'il pouvait être utile à beaucoup de confrères, possesseurs de l'excellent volume en question, dont l'utilité est constante et qui se trouve aujourd'hui entre tant de mains, de substituer, comme je le fais à présent moi-même, pour déterminer le lactose hydraté (si l'on se sert d'un tube polarimétrique de 20 centimètres), à la formule terminale

$$x = \frac{2DD'}{2D - D'} \times 0 \text{ gr. } 062$$

donnée ou citée par M. Denigès, la suivante :

$$x = \frac{2DD'}{D - D'} \times 0 \text{ gr. } 062$$

Ils auront ainsi une excellente méthode de dosage du lactose dans les laits de vache, de chèvre, etc.

Présence de la baryte dans les eaux minérales sulfatées,

Par M. P. Carles.

Il résulte de recherches que nous avons faites que les eaux de Néris-les-Bains contiennent du plomb, du cuivre, de la baryte, de la lithine, des fluosilicates et des fluoborates. Comme ces eaux sont à la fois sulfatées et bicarbonatées alcalines, on a mis en doute l'existence du bicarbonate de baryte soluble en présence de sulfates alcalins. Cette contradiction aux lois de Berthollet nous avait choqué le premier, et, pour l'expliquer, nous avions supposé qu'il devait y avoir antagonisme, vis-à-vis de la baryte, entre l'action des sulfates et celle des bicarbonates. La chaleur et la pression de l'acide carbonique nous parassaient devoir faire pencher la balance en faveur des bicarbonates. Cependant, comme nous reconnaissions n'avoir jamais pu expérimentalement établir cet antagonisme, les doutes antérieurs persistaient.

Nous avons appris récemment qu'il y avait, autour de Néris, plusieurs carrières de fluorine et même une de barytine en exploitation. L'analyse révéla que cette barytine récelait une proportion sensible de fluosilicates. Son identité établie, nous avons songé à la soumettre elle-même au traitement chimico-géologique indiqué plus haut, mais avec pression de gaz carbonique.

Dans ce but, nous en avons finement trituré quelques grammes et nous les avons fait bouillir pendant trois heures dans de l'eau contenant le double de carbonate de soude pur. A ce moment, la bouillie était formée de sulfate et fluosilicate de baryte indécom-

posés, de carbonate de soude en excès, et, comme résultat de leur réaction, de carbonate de baryte, de sulfate et de fluosilicate de soude. Quelques gouttes de phénolphtaléine marquaient en rouge l'alcalinité de la liqueur. Il est certain que, si l'on avait ajouté dans ce mélange un acide capable de dissoudre le carbonate de baryte, le sulfate de soude l'eût insolubilisé en entier.

Cette bouillie, convenablement étendue d'eau, a été mise dans une carafe à eau de Seltz et sursaturée d'acide carbonique à l'aide de sparklets. Au bout de douze heures, le liquide passé sur un filtre était irréprochable de limpidité.

A ce terme, il a été divisé en deux parts égales, dont l'une a été introduite dans des tubes longs et étroits, tandis que l'autre était placée dans des vases de Bohême coniques à base très large. De cette façon, l'un des deux liquides avait, en surface aérienne, ce que l'autre avait en épaisseur, et *vice versa*. Dans les deux cas, les liquides sont restés pendant plusieurs jours à l'air libre sans aucun changement ; mais, vers le troisième jour, celui du matras à large surface aérienne a commencé à louchir. Dans les tubes, au contraire, profonds et étroits, le louche ne s'est produit qu'après un temps double environ.

Ce détail nous paraît digne d'être noté au point de vue de la conservation et de la manutention des eaux bicarbonatées à la source.

Pour hâter la décomposition des deux liqueurs, elles ont été portées au bain-marie. L'acide carbonique s'est très lentement dégagé, et, par contre-coup, il s'est formé un précipité très manifeste. En y regardant de près, on pouvait voir qu'il y avait là deux matières d'inégale densité. En réalité, l'analyse y a décelé, d'abord, du carbonate de chaux, puis du carbonate de baryte, et, enfin, des traces de strontiane. La baryte était en proportion relativement notable et suffisante pour répondre nettement aux réactions du sulfate de chaux, du sulfate de strontiane, du chromate de potasse et enfin du spectroscope.

Il n'est donc pas douteux que les eaux minérales sulfatées et bicarbonatées avec excès d'acide carbonique soient susceptibles de décomposer le sulfate de baryte et de conserver le bicarbonate de baryte soluble en présence des sulfates alcalins.

Il est infiniment probable que la présence, dans ces mêmes eaux, du plomb, de la strontiane et de la chaux. bicarbonatés solubles, est la conséquence de réactions similaires.

Ces faits nous paraissent avoir une certaine importance au point de vue hydrologique.

Ils prouvent que nous ne sommes pas fixés sur la nature des

combinaisons que les métaux affectent dans les eaux bicarbonatées.

Ils expliquent la tolérance de l'estomac humain pour certaines eaux minérales, si riches en sulfate de chaux que les analyses officielles en accusent près de 2 gr. par litre.

Quelques sources de Bagnères et de la région de Contrexéville sont dans ce cas (1). Il est incontestable que, si elles n'étaient pas bicarbonatées par divers oxydes, si elles n'étaient pas unies à d'autres sels, elles agiraient à la façon des eaux fortement séléniteuses et ne seraient plus tolérées.

Dosage du soufre dans la pyrite de fer,

Par M. R. Auzenat.

La méthode de Lunge, généralement adoptée par l'industrie de l'acide sulfurique pour le dosage du soufre dans la pyrite de fer, a été à plusieurs reprises remaniée par son auteur, de façon à concilier, dans la plus large mesure possible, l'exactitude avec la rapidité de l'analyse.

Actuellement, lorsque l'effervescence produite par l'attaque à l'eau régale s'est calmée, on évapore presque à siccité, à 105-110 degrés au bain d'huile ou au bain de sable, afin de chasser, l'acide nitrique ; Lunge a conseillé l'emploi du bain-marie, mais, avec celui-ci, il y a une perte de temps considérable. Dans l'oxydation directe du bisulfure de fer, un quart du soufre reste à l'état d'acide sulfurique libre ; la présence de celui-ci exige donc que l'opération soit faite avec soin, afin de ne pas dépasser le point où sa tension de vapeur cesse d'être négligeable, sans toutefois laisser de l'acide nitrique, qui solubiliserait une partie du sulfate de baryte.

Pour éviter cette surveillance de l'évaporation, tout en écartant les causes d'erreur, il suffit d'opérer de la façon suivante : dans un petit ballon de 200 cc., on met environ 1/2 gr., pesé au 1/10 de milligr., de pyrite porphyrisée et séchée à 100 degrés, puis on ajoute successivement 20 cc. d'une solution de chlorure de sodium à 10 p. 100, 10 cc. d'acide chlorhydrique à 22° Baumé et 10 cc. d'acide nitrique à 48° Baumé. Le ballon étant incliné, on attend que l'effervescence se soit calmée et on évapore au bain d'huile muni d'un régulateur de température. Dans ces

(1) Voici quelques doses de sulfate de chaux annoncées : Contrexéville, Martigny, Norroy, 1,59 par litre ; — Hagecourt, 1,81 : — Renoncourt, 1,95 ; — Bagnères : Salut, Tivoli, 1,85 et 1,91.

conditions, il n'y a plus d'acide sulfurique libre, et l'évaporation peut être poussée à 120 degrés, jusqu'à siccité, sans qu'il y ait à redouter aucune perte. Des dosages comparatifs, effectués avec cette méthode et celle du bain-marie, ont montré que, sans rien sacrifier de l'exactitude, il est possible de gagner plusieurs heures sur la durée de l'analyse.

Par contre, il est imprudent de ne filtrer le sulfate de baryte qu'une demi-heure après la précipitation, ainsi que Lunge l'indique ; dans tous les cas où cela a été essayé, le liquide filtré s'est troublé au bout de quelque temps. Un repos de 6 heures doit être considéré comme la limite raisonnable au-dessous de laquelle on ne doit pas descendre.

Sur le dosage industriel du zinc par le sulfure de sodium ; influence de la quantité de fer sur ce dosage,

Par M. A. Coppalle.

La méthode courante employée dans les laboratoires industriels, pour les dosages de zinc, suivant le procédé Schaffner modifié, consiste à attaquer 2 gr. 5 de minerai par l'eau régale, à évaporer à sec, à reprendre par l'acide chlorhydrique et à séparer par l'hydrogène sulfuré le plomb, le cuivre et les autres métaux précipitables par ce réactif (1). Après ébullition et peroxydation de la liqueur filtrée, on précipite le fer et l'aluminium par l'ammoniaque avec un peu de carbonate d'ammoniaque, et *sans filtrer*, après refroidissement, on parfait le volume à 500 cc. Après avoir bien agité, on filtre sur un filtre sec, et l'on opère le titrage sur 100 cc. de la liqueur étendue à 300 cc.

Il est reconnu que le précipité de fer retient un peu de zinc ; mais on admet généralement que la perte en zinc est compensée par la différence de volume résultant de la présence du précipité de fer. MM. Prost et Hassreidter conseillent cependant, dans leur *Manuel de chimie analytique appliquée aux industries du zinc et de l'acide sulfurique*, d'introduire dans la solution type (solution de zinc pur servant à établir la valeur en zinc du sulfure) une quantité de fer équivalente à celle contenue dans le minerai, *quand celui-ci est très ferrugineux* ou *quand on doit effectuer des analyses très précises*.

(1) Dans le cas de la présence du plomb seul, il est beaucoup plus expéditif de reprendre l'attaque par l'acide sulfurique et de précipiter par l'ammoniaque, ce qui dispense de la précipitation par l'hydrogène sulfuré, tout en assurant la séparation complète du plomb.

C'est pour me rendre compte, d'une façon bien exacte, des erreurs qui résultent de la non observation de cette règle, que j'ai effectué les essais dont les résultats font l'objet de la présente note.

Prenant pour types les différents minerais sulfurés où l'on peut avoir à doser le zinc, j'ai dissous, d'une part, dans des matras de 500 cc., des poids déterminés de zinc chimiquement pur, et, d'autre part, les poids correspondant du même zinc, avec addition de quantités déterminées de fer pur, dans 10 cc. d'acide chlorhydrique, et, après peroxydation par quelques gouttes d'acide azotique, neutralisation et précipitation par 60 cc. d'ammoniaque à 22° Baumé, j'ai parfait le volume à 500 cc. Le titrage a été fait en double sur 100 cc. étendus à 300 cc.

Dans chaqne groupe, j'ai pris à peu près les limites extrêmes dans lesquelles on peut rencontrer le zinc associé au fer.

Il sera facile, d'après ces données, de se rendre compte des erreurs dans chaque cas particulier.

Pour faire ressortir les erreurs commises dans le calcul de la teneur d'un minerai, j'ai considéré comme correspondant à 0 gr.5 de matière le nombre de centimètres cubes trouvé, et rapporté à 100, d'après la valeur du sulfure en zinc pur.

La différence avec la solution de zinc type (sans fer), calculée en p. 100 donne, l'erreur.

Blendes. — 1° à 30 p. 100 de Zn ou 0 gr.75 p. 500 cc. :

	Nombre de cc. trouvé pour 100 cc. de solution	Différence avec *a* en cc.	Différence avec *a* en Zn p.100
	—	—	—
a. Zinc seul	27,60		
b. Zinc + 10 p.100 Fe (0,25 p. 500)	27,30	— 0,30	— 0,33
c. Zinc + 20 p. 100 Fe (0,50 p. 500)	26,90	— 0,70	— 0,77

2° à 40 p. 100 Zn ou 1 gr. p. 500 cc. :

a. Zinc seul	37,00		
b. Zinc + 5 p. 100 Fe (0.125 p. 500 cc.)	36,60	— 0,40	— 0,44
c. Zinc + 15 p. 100 Fe (0,375 p. 500 cc.)	36,00	— 1,00	— 1,08

Pyrites blendeuses. — 1° à 5 p. 100 Zn ou 0,125 p. 500 cc. :

a. Zinc seul	5,00		
b. Zinc + 30 p. 100 Fe (0,75 p. 500)	4,40	— 0,60	— 0,60
c. Zinc + 40 p. 100 Fe (1 p. 500)	4,20	— 0,80	— 0,80

2° à 10 p. 100 Zn ou 0,25 p. 500 cc. :

a. Zinc seul	9,50		
b. Zinc + 30 p. 100 Fe	8,70	— 0,80	— 0,84
c. Zinc + 40 p. 100 Fe	8,40	— 1,10	— 1,16

Galènes blendeuses. — 1° à 5 p. 100 Zn ou 0,125 p. 500 cc. :

	Nombre de cc. trouvé pour 100 cc. de solution	Différence avec *a* en cc.	Différence avec *a* en Zn p. 100
	—	—	—
a. Zinc seul..........................	5,00		
b, Zinc + 5 p. 100 Fe (0,125 p. 500 cc.)..	4,75	— 0,25	— 0,25
c. Zinc + 15 p. 100 Fe (0,375 p. 500 cc.)..	4,60	— 0.40	— 0,40

2° à 10 p. 100 Zn ou 0,25 p. 500 cc. :

a. Zinc seul..........................	9,60		
b. Zinc + 5 p. 100 Fe..................	9,30	— 0,30	— 0,31
c. Zinc + 15 p. 100 Fe.................	9,00	— 0,60	— 0,63

Minerais mixtes (Blende-Pyrite-Galène). — 1° à 15 p. 100 Zn ou 0,375 p. 500 cc. :

a. Zinc seul..........................	14,35		
b. Zinc + 10 p. 100 Fe.................	14,00	— 0,35	— 0,37
c. Zinc + 20 p. 100 Fe.................	13,55	— 0,80	— 0,84

2° à 25 p. 100 Zn ou 0,625 p. 500 cc. :

a. Zinc seul..........................	23,50		
b. Zinc + 10 p. 100 Fe.................	23,00	— 0,50	— 0,53
c. Zinc + 20 p. 100 Fe.................	22,45	— 1,05	— 1,12

Conclusions. — Il résulte de ces essais que la méthode de dosage volumétrique du zinc par le sulfure de sodium ne peut être considérée comme exacte, suivant le mode opératoire exposé plus haut, qu'à la condition expresse d'introduire dans la solution de zinc type une quantité de fer équivalente à celle de la matière à doser.

Cette conclusion doit être appliquée aux autres modes de dosage du zinc ou pour lesquels la façon d'opérer est la même.

Sur les cendres de houille,

Par M. G. Fleury.

Il est produit dans les établissements industriels de grandes quantités de cendres de houille ; cette cendre peut-elle être employée par les agriculteurs comme engrais ?

Certains chimistes répondent affirmativement.

J'ai examiné de la cendre provenant d'une houille anglaise, préparée avec soin ; dans 100 parties il a été trouvé :

silice et argile..................	80
potasse..........................	0,57
acide phosphorique............	0,21

Cette cendre est un engrais sans valeur ; tout au plus peut-elle servir à amender certaines terres calcaires.

Deux chimistes américains ont analysé des cendres de houille extraite de leur sol. Leurs dosages ne comportent pas la distinction de la potasse et de la soude, ces deux bases ayant été dosées en bloc. Il m'a paru intéressant de les évaluer séparément, et j'ai trouvé que la soude était triple de la potasse, dans la partie de la cendre que dissout l'acide chlorhydrique. Ce résultat est curieux en ce qu'il diffère de celui qu'on constate dans les cendres des végétaux de l'époque géologique actuelle, où l'on trouve généralement beaucoup plus de potasse que de soude. Il n'y a d'exception que pour quelques éricinées et chénopodées. Le fait, s'il était général, conduirait à admettre, pour les végétaux de l'époque carbonifère, une faculté d'absorption, vis-à-vis de la soude, tout autre que celle des végétaux actuels.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage industriel du nitrite de soude.— M. SZTERKHERS (*Revue générale de chimie*, 1902, p. 32). — Pour effectuer le dosage industriel du nitrite de soude, on se base, soit sur son pouvoir réducteur, soit sur la propriété qu'il possède de donner naissance, avec les sels d'amines aromatiques, à des composés diazoïques.

Méthode au permanganate de potasse. — On prépare les liqueurs suivantes :

a) *Solution de nitrite de soude pur.* — On prend le sel commercial aussi pur que possible à 98-99 p. 100 ; on le fait cristalliser plusieurs fois à 50° Baumé ; on le sèche finalement à la température de 30 à 40 degrés ; on en fait une solution à 2 gr. 50 par litre.

b) *Solution de permanganate.*— 8 gr. de permanganate de potasse par litre.

c) SO^4H^2 pur dilué au 1/5.

Mode opératoire. — On place dans un ballon 50 cc. de SO^4H^2 dilué et 350 cc. d'eau distillée ; on chauffe vers 40 degrés ; on ajoute alors 40 cc. de solution de permanganate ; puis on fait couler, en agitant fortement, la solution de nitrite pur placée dans une burette. On va lentement pour les premiers cc., de façon que la réaction s'amorce, puis goutte à goutte, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution de nitrite décolore le permanganate au bout de 2 minutes environ.

Soit N le nombre de cc. employés.

Pour titrer un nitrite industriel, on en fait une solution à 2 gr. 50 par litre, et l'on opère comme ci-dessus ; soit N' le nombre de cc. employés ; la richesse du nitrite est donnée par la formule $\frac{100 N}{N'}$.

Méthode basée sur la formation d'un composé diazoïque. — On fait agir à froid le nitrite en solution faiblement acide sur une solution de sulfanilate de soude ; la fin de la réaction est indiquée par un essai à la touche pratiqué sur du papier réactif à l'iodure d'amidon.

On prépare les réactifs suivants :

a) *Solution de nitrite de soude pur à 10 gr. par litre.*

b) *Solution de sulfanilate de soude.*— On dissout 150 gr. environ de carbonate de soude cristallisé dans environ 500 cc. d'eau ; on chauffe au bain-marie et l'on neutralise par de l'acide sulfanilique en poudre (environ 200 gr.); on filtre et l'on amène le volume de la solution à 1 litre.

c) HCl pur, étendu de son volume d'eau.

d) *Papier indicateur à l'iodure d'amidon.* — Il faut se procurer du papier d'impression exempt de chlore ; on délaie 3 gr. de fécule dans 250 cc. d'eau ; on chauffe à l'ébullition ; on ajoute 1 gr. d'iodure de potassium et 1 gr. de carbonate de soude ; on amène le volume à 1 litre ; on imprègne des bandelettes de papier de cette solution, et on les fait sécher à une douce température (30 degrés).

Mode opératoire. — On prend exactement 10 cc. de solution de sulfanilate et 10 cc. d'HCl dilué ; on ajoute de la glace ; on laisse couler goutte à goutte dans cette solution, en agitant, la solution de nitrite pur placée dans une burette. L'acide sulfanilique, qui s'était précipité lors de l'addition d'HCl, se redissout à mesure qu'on ajoute le nitrite ; lorsque la solution est limpide, on commence à faire des touches sur le papier indicateur ; on s'arrête dès qu'on a une *tache noire immédiate* ; soit N le nombre de cc. employés.

On fait un essai semblable avec la solution à 10 gr. par litre du nitrite à titrer. Soit N' le nombre de cc. employés. Le titre p. 100 du sel analysé est de $\frac{100 N}{N'}$.

L'auteur, après avoir indiqué ces deux méthodes, recommande l'emploi de celle au permanganate comme étant la plus exacte et la plus simple.

Falsification du poivre par les fruits du Myrsine africana et de l'Embelia ribes.— M. MENNECHET (*Journ. de pharm. et de chimie*, 15 décembre 1901, p. 557). — Les fruits de *Myrsine* et d'*Embelia* ont servi quelquefois à falsifier le poivre, dont ils ont à peu près la forme.

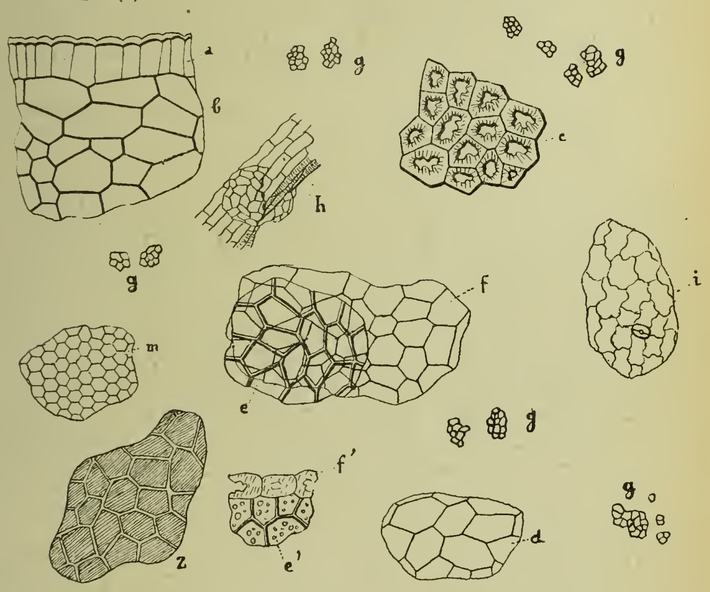
Voici les caractères miscropiques distinctifs des produits de ces deux fruits :

Myrsine. — On trouve les éléments suivants :

1° Des cellules épidermiques (*a*) à cuticule épaisse et brune qui, vues en disposition transversale, sont accompagnées d'éléments polyédriques, à parois rectilignes, peu épaisses, sans contenu apparent (*b*) ;

2° Vues de face, les cellules épidermiques se présentent sous forme de plaques de couleur brun foncé (*z*) dans lesquelles il est souvent difficile de différencier les éléments constitutifs ;

3° Des amas de cellules scléreuses, canaliculées, provenant du mésocarpe (*c*) ;



4° Des plages de cellules irrégulièrement polygonales (*a*), jaunâtres, presque toujours sur une seule épaisseur, qui constituent le tégument externe de la graine ;

5° Des amas granuleux (*g*), qui ne sont autre chose que la substance active secrétée par les cellules de l'assise interne de l'enveloppe de la graine. Ces dernières cellules (*ff'*) restent parfois adhérentes à des fragments d'albumen (*ee'*). Dans ce dernier, on remarque de nombreux globules huileux ;

6° Enfin, on trouve des paquets d'épiderme du calice (*i*), de l'embryon (*m*) et des débris parenchymateux ou vasculaires provenant du pédoncule (*h*).

Embelia. -- Les éléments de la poudre de ce fruit sont presque tous semblables à ceux de la précédente. Il suffit de signaler la présence supplémentaire de *fibres scléreuses isolées,* entourées de

cellules parenchymateuses, qui font complètement défaut chez le *Myrsine*.

Parmi les éléments qu'on rencontre dans le poivre, on sait qu'on trouve, adhérant à l'épiderme du péricarpe du poivre, des amas caractéristiques de cellules scléreuses, qui font toujours défaut chez le *Myrsine* et l'*Embelia*.

En résumé, la caractéristique micrographique de ces fruits dans le poivre en poudre est difficile. Pour déceler la fraude, on peut avoir recours à l'essai suivant : on lixivie la poudre avec de l'éther. Le liquide recueilli, de couleur jaune et limpide, est additionné de plusieurs volumes d'eau et traité par l'ammoniaque ; il se colore en rouge lilas foncé, s'il y a de l'*Embelia* ou du *Myrsine*, et cette coloration est due à la formation d'embélate d'ammoniaque. La coloration disparaît par addition d'un acide.

La poudre de poivre noir pure, traitée de la même manière, ne donne aucune coloration.

Recherche du bacille typhique. — M. CAMBIER. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 23 décembre 1901). — M. Cambier a signalé antérieurement (1) un procédé permettant de rechercher le bacille typhique dans l'eau et basé sur la facilité avec laquelle ce microbe, si mobile, traverse la paroi de certaines bougies filtrantes immergées dans un bouillon composé d'une solution de peptone à 3 p. 100 et maintenu à 37 degrés. Si l'on se sert de bouillon neutre habituel, il peut arriver que le coli-bacille, également très mobile, traverse également la bougie.

Pour éviter cet inconvénient, M. Cambier a tenté de composer un milieu susceptible de contrarier la mobilité du coli-bacille, tout en n'atteignant pas celle du bacille typhique.

A cet effet, il a, d'abord, eu recours à l'alcalinisation du bouillon au moyen de la soude ; cette opération favorise, au début, le développement du coli-bacille ; mais elle l'entrave ensuite assez rapidement. Dans les mêmes conditions, le développement du bacille typhique passe également par un maximum, pour conserver une valeur constante, si l'alcalinité n'est pas très considérable.

Si l'on étudie comparativement la mobilité des deux bacilles, cultivés en milieu alcalin, on constate qu'après avoir passé par un maximum, la mobilité du bacille typhique diminue et disparaît plus tôt que celle du coli-bacille ; mais on peut remédier à cet inconvénient en ajoutant au bouillon alcalinisé du sel marin, qui contribue à rendre au bacille typhique sa mobilité et à anéantir celle du coli-bacille.

En définitive, en combinant convenablement l'action de la

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 344.

soude et du chlorure de sodium, on peut composer un bouillon permettant, à l'aide des cultures en bougies, de séparer à coup sûr le bacille typhique du coli-bacille.

En pratique, lorsqu'il s'agit de séparer le bacille typhique d'une eau, il est prudent d'ensemencer plusieurs tubes à bougies garnis de bouillon de plus en plus alcalin et salé. Avec un bouillon composé de 50 cc. de solution stérilisée de peptone à 3 p. 100, additionnée de 4 à 6 cc. de soude à 1 p. 100 et de 4 à 6 cc. de solution saturée de chlorure de sodium également stérilisée, M. Cambier a réussi à isoler directement le bacille typhique, en culture pure, d'un liquide formé de cultures de bacille typhique et de coli-bacille, et cela, en faisant porter sa recherche sur une seule goutte de ce liquide.

Avec le même bouillon alcalinisé et salé, il a retiré le bacille typhique d'un échantillon d'eau de la canalisation de son laboratoire, échantillon auquel il avait ajouté une goutte du mélange de bacille typhique et de coli-bacille ci-dessus mentionné.

Si l'on a à essayer de l'eau contenant des coli-bacilles qui ne sont pas très mobiles, les bougies garnies de bouillon légèrement alcalinisé et salé à 1 p. 100 sont suffisantes ; avec des bougies garnies de bouillon plus alcalin et plus salé, le passage est moins rapide, mais on a plus de chances d'arrêter le coli-bacille et d'obtenir des cultures de bacille typhique pures d'emblée.

Pour ne pas modifier la concentration du bouillon, il est bon de n'ensemencer dans les tubes à bougie que quelques gouttes de l'eau suspecte, ou mieux, si l'on veut faire porter la recherche sur un volume d'eau considérable, il est préférable de filtrer préalablement celle-ci avec une bougie et de n'ensemencer que le léger enduit adhérent à la surface de cette bougie auxiliaire.

Dosage de l'acidité des urines. — M. JÉGOU (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'avril 1901). — Nos lecteurs connaissent le procédé indiqué par M. Joulie pour le dosage de l'acidité urinaire (1) ; ils se souviennent que ce procédé consiste à doser cette acidité au moyen d'une solution titrée de sucrate de chaux, la fin de la saturation étant indiquée par l'apparition d'un trouble persistant.

M. Jégou, d'accord en cela avec les observations faites par M. Gautrelet, fait remarquer que la méthode de M. Joulie manque d'exactitude ; pour s'en convaincre, il a pris un mélange composé de 10 cc. d'une solution de phosphate bisodique décinormale et 10 cc. d'une solution décinormale d'HCl ; la moitié de la soude du phosphate bisodique se combinant à la totalité d'HCl, on obtient une solution exactement titrée de phosphate monoso-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901,* p. 254.

dique, ne contenant pas d'acide libre, dont l'acidité correspond à 5 cc. de liqueur alcaline décinormale avec le tournesol et 10 cc. avec la phénolphtaléine ; or, le trouble se manifeste dès qu'on a versé 2 cc. de sucrate de chaux décinormal ; on comprend qu'avec sa méthode, M. Joulie rencontre autant d'urines hypo-acides.

M. Jégou propose une autre méthode, basée sur la propriété que possède l'acide phosphorique de former un phosphate ammoniaco-magnésien insoluble dans l'eau ammoniacale, et sur la solubilité relative, dans le chlorure d'ammonium et dans l'eau, des carbonates et même des urates de chaux, d'ammoniaque et de magnésie.

Mode opératoire. — On introduit 25 cc. d'urine dans un ballon jaugé de 100 cc. ; on ajoute 10 à 15 cc. de solution magnésienne (chlorure d'ammonium, 17 gr. ; chlorure de magnésium, 12 gr., et eau distillée, quantité suffisante pour 100 cc.), puis 20 cc. d'ammoniaque N/4, et on complète 100 cc. avec l'eau distillée ; après agitation et dix minutes de repos, on filtre ; on prélève 80 cc de filtratum, sur lesquels on dose l'excès d'ammoniaque avec HCl N/4, en présence du tournesol comme indicateur, et en plaçant le vase à saturation sur une feuille de papier blanc ; soit n le nombre de cc. de liqueur acide employée pour la saturation de l'excès d'ammoniaque ; étant donné que les 80 cc. de liquide représentent 20 cc. d'urine et 16 cc. d'ammoniaque N/4, l'acidité d'un litre d'urine $A = (16 - n) \times 12{,}5$.

Observation. — L'acide phosphorique est donné avec ses trois valences théoriques ; si l'on désire considérer comme neutres les sels contenant 2 équivalents de métal, c'est-à-dire l'acide phosphorique comme bivalent, il faut retrancher de A une quantité de liqueur N correspondant à la valence négligée. On l'obtient en multipliant par 14.1 le poids de l'acide exprimé en grammes.

En effet, si $\frac{P^2O^5}{2} = 71$ exigent, pour être saturés comme trivalents, 3.000 cc. de liqueur N alcaline, 1 gr. trivalent en exigera $\frac{3000}{71}$, et, comme monovalent, $\frac{3000}{71 \times 3} = 14.1$.

En désignant par P le poids de l'acide phosphorique, l'acidité cherchée a est donnée par la formule

$$a = (16 - n) \times 12.5 - P \times 14.1.$$

C'est l'acidité telle qu'elle serait indiquée par le tournesol en suivant les anciennes méthodes, si l'on n'avait pas la réaction amphotère des phosphates alcalins et leur précipitation irrégulière.

M. Jégou appelle cette acidité *acidité réelle*, pour la distinguer de l'*acidité apparente* donnée par les anciennes méthodes et de l'*acidité absolue* de Maly.

Afin de comparer l'acidité réelle d'une urine à celle qu'elle doit uniquement à son acide phosphorique, on calcule le rapport de cette acidité à celle d'une des valences de l'acide phosphorique qu'elle contient. On vient de voir que, pour convertir en liqueur N un poids P d'acide phosphorique monovalent, il suffit de le multiplier par 14,1 ; le rapport est donc : $\frac{A}{P \times 14.1}$.

Chez les sujets normaux, ce rapport varie entre 0.9 et 1.1 pour l'urine des vingt-quatre heures ; M. Jégou a trouvé des rapports supérieurs à 1.3 chez les diabétiques.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation électrolytique de l'argent. MM. FULWEILER et Ed. SMITH, (*Journ. of. amer. chem. Soc.*, 1901, p. 582). — Les auteurs ont fait une série d'essais dans lesquels l'argent était déposé électrolytiquement d'une solution de cyanure qui contenait, pour 125 cc., de 2 à 5 gr. de cyanure de potassium. Ils ont ainsi pu séparer l'argent d'avec le cuivre, le cadmium, le zinc et le nickel. Le temps employé à déposer 0 gr. 1 d'argent à la température de 55 à 80 degrés a été de 3 à 6 heures, en employant un courant d'environ 0,02 ampère pour une surface de 100 centimètres carrés, sous un voltage de 1 volt 2. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants, mais, si le cadmium et le zinc sont présents en même temps, il est nécessaire de chauffer le liquide à 75 ou 80 degrés, avant le passage du courant, afin d'éviter la précipitation d'un peu de cadmium ; la présence du nickel retarde très légèrement le dépôt de l'argent.

H. C.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique, des sulfates, de l'acide carbonique et des carbonates. — M. E. RIEGLER (*Zeits f. analyt. Chemie.* 1902, p. 17). — Le principe de la méthode consiste à précipiter une solution de sulfate par un volume connu de solution de chlorure de baryum à 30 gr. 5 de $BaCl^2,2H^2O$ par litre.

L'excès de chlorure de baryum, et par cela même la teneur en SO^4H^2 est mesuré volumétriquement à l'aide des réactions suivantes :

1. L'acide iodique donne, dans une solution de chlorure de baryum, un précipité d'iodate de baryum insoluble et de l'HCl.

2. L'iodate de baryum, au contact d'une solution de sulfate d'hydrazine, dégage de l'azote.

$$(IO^3)^2Ba + 3SO^4H^2,Az^2H^4 = BaSO^4 + 2SO^4H^2 + 2HI + 6H^2O + 6Az$$

On mesure le volume de l'azote dans une éprouvette. ce qui permet de calculer la teneur en SO^4H^2. 6 atomes d'azote correspondent à 1 molécule de SO^4H^2, et 1 milligr. d'azote correspond à 0 milligr. 9504 de SO^3 ou 1cc. d'azote à 0 degré et à la pression de 0 mètre 760 correspond à 1 milligr. 192 de SO^3,

L'excès de chlorure de baryum ne doit pas dépasser 5 cc., car l'iodate de baryum, en réagissant sur le sulfate d'hydrazine, dégagerait un volume trop considérable d'azote.

Voici la manière d'opérer :

On place, dans une fiole d'Erlenmeyer de 100 cc. environ, 30 à 40 cc. de la solution de sulfate (la teneur en sulfate doit être très faible) ; on ajoute 5 gouttes de HCl concentré ; on porte à l'ébullition et l'on ajoute exactement 5 cc. d'une solution de chlorure de baryum à 30 gr. 5 par litre.

On vérifie, sur une goutte de la solution limpide, qu'il y a excès de chlorure de baryum, à l'aide du chromate de potasse ; s'il n'y a pas excès de chlorure de baryum, on ajoute autant de fois qu'il est nécessaire 5 cc. et l'on opère comme ci-dessus ; on fait bouillir encore une fois et on laisse refroidir complètement.

On ajoute alors 5 cc. d'une solution à 6 p. 100 d'acide iodique ; on agite et on laisse refroidir pendant 1/4 d'heure.

Le précipité de sulfate et d'iodate de baryum est filtré sur un filtre de 9 centimètres de diamètre et lavé jusqu'à ce que le volume de solution soit de 100 cc.; on place alors le filtre et le précipité dans l'azotomètre de Knopp-Wagner, et l'on ajoute environ 40 cc. d'une solution à 2 p. 100 de sulfate d'hydrazine.

On ramène le volume d'azote obtenu à la température de 0 degré et à la pression de 0 mètre 760 et on le multiplie alors par 1.192, ce qui donne la quantité de SO^3 cherchée. L'iodate de baryum n'est pas totalement insoluble : pour 100 cc. de liquide total, il s'en dissout environ 3 milligr. 5.

La différence entre la quantité totale de chlorure de baryum en SO^3 et le nombre trouvé donne la teneur cherchée.

L'auteur a appliqué cette méthode au dosage de solutions de sulfate de chaux de titre connu, et les résultats trouvés différaient de 1/10 de milligr. de SO^3 des résultats théoriques.

Une solution de sulfate de potasse a indiqué un titre de 0,0927 milligr. de SO^3, le titre théorique étant de 0.0932.

Dosage des carbonates et de l'acide carbonique. — La méthode repose sur les principes suivants :

a) L'eau de baryte précipite l'acide carbonique libre ou combiné sous forme de carbonate insoluble.

b) Le carbonate de baryum donne, avec HCl, un dégagement d'acide carbonique et du chlorure de baryum.

c) L'acide iodique précipite le chlorure de baryum sous forme d'iodate insoluble.

d) L'iodate de baryum réagit sur le sulfate d'hydrazine, comme

il a été vu plus haut, 6 atomes d'azote correspondant à 1 molécule d'iodate de baryum ou 1 molécule d'anhydrique carbonique, 1 milligr. d'azote correspondant à 0 milligr. 5223 de CO^2 ou 1 cc. d'azote correspondant à 0 milligr. 6552 de CO^2 ; la correction relative à la solubilité de l'iodate de baryum est de 2 milligr. de CO^2 pour 100 cc. de solution et eaux de lavage.

On place, dans un vase d'Erlenmeyer, la solution ne contenant pas plus de 25 milligr. de carbonate ; on y ajoute quelques cc. d'eau de baryte ; on fait bouillir ; on agite et on laisse le précipité se rassembler ; on filtre sur un petit filtre et on lave le précipité à l'eau ; on perce le filtre et on fait tomber le précipité dans un petit ballon avec 30 cc. d'eau environ ; on ajoute environ 15 gouttes d'HCl concentré et 5 cc. d'une solution à 6 p. 100 d'acide iodique ; on agite pendant un quart de minute et on laisse le tout refroidir pendant un quart d'heure.

La méthode se poursuit comme pour le sulfate.

L'auteur a appliqué sa méthode à une solution contenant 1 gr. de carbonate de potasse pour 100 cc. d'eau, en opérant sur 10 cc. ; c'est-à-dire 100 milligr. de carbonate de potasse, le volume d'azote était de 44,1 cc.

$$44{,}1 \times 0{,}6552 + 2{,}1 = 30 \text{ milligr. } 99 \text{ de } CO^2$$

Le chiffre théorique était 31,8 L. L.

Influence des hypophosphites sur la recherche toxicologique du phosphore. — M. Th. PANZER (*Zeits. f. Untersuch. der Nahrungs u. Genuss.*, 1902, p. 11). — L'auteur rappelle que, dans le cas d'empoisonnement par le phosphore, la méthode de Dusart-Blondlot ne permet pas de différencier l'acide phosphorique de l'acide hypophosphoreux ; ce dernier étant une substance médicamenteuse, il était intéressant de le rechercher dans l'organisme.

Blondlot, et plus tard Paquelin et Joly, ont trouvé que l'acide hypophosphoreux passe dans l'urine. L'auteur se propose de rechercher pendant combien de temps cet acide reste dans l'organisme et si on peut le retrouver.

L'auteur a fait ses expériences sur un chien du poids de 10 kilogr. 1, auquel il a fait prendre 1 gr. d'hypophosphite de chaux ; après 22 heures, les urines ne contiennent plus trace d'acide hypophosphoreux.

2 expériences successives indiquèrent que l'acide hypophosphoreux passe dans l'urine pendant le premier quart d'heure.

Dans une dernière expérience, il a fait prendre au chien 7 gr. d'hypophosphite de chaux, et 6 heures après, il a tiré du sang par saignée de la carotide. L'acide hypophosphoreux fut recherché dans le sang et les différents organes : l'intestin, le foie, l'estomac. Les organes et le sang indiquèrent faiblement la présence d'acide hypophosphoreux.

Devant ces résultats, l'expérience fut recommencée sur un deuxième chien, du poids de 7 kilogr. 4, auquel on fit prendre 1 gr. d'hypophosphite de chaux. Cette fois, le chien fut saigné au bout de 3 heures ; on ne put retrouver trace d'acide hypophosphoreux.

L'auteur essaya sur lui-même l'action de l'hypophosphite de chaux. L'urine du deuxième jour ne contenait plus trace d'acide hypophosphoreux.

L'auteur conclut qu'il y a lieu de s'informer, dans les cas d'empoisonnement par le phosphore, si la victime n'a pas pris d'hypophosphite dans les jours précédents, et alors il n'y a pas lieu de s'en inquiéter.

Lorsqu'on n'a aucun renseignement précis à ce sujet, il y a lieu de rechercher les hypophosphites dans l'intestin et dans l'urine, mais, quel que soit le résultat de cette recherche, on peut poser ses conclusions en toute sûreté, puisque, pour des chiens d'un poids aussi faible que ceux soumis à l'expérience, et pour des quantités relativement fortes d'hypophosphites, on n'en retrouve que des traces.

L. L.

Dosage colorimétrique du manganèse au moyen du persulfate d'ammoniaque. — M. H. E. WALTERS (*The Analyst*, 1992, p. 27). — Pour effectuer le dosage colorimétrique du manganèse, l'auteur effectue l'oxydation à l'aide du persulfate d'ammoniaque en présence d'un sel d'argent. Deux échantillons de 0 gr. 20 d'acier à analyser et d'un acier contenant une quantité connue de manganèse sont placés dans des tubes à essais avec 10 cc. d'AzO^3H de densité 1,2. On chauffe au bain-marie, jusqu'à complète dissolution et disparition de vapeurs nitreuses ; on ajoute 15 cc. d'une solution de nitrate d'argent contenant 0 gr. 02 de $AgAzO^3$, puis, immédiatement après, 1 gr. de persulfate solide. On chauffe les tubes jusqu'à ce que l'oxydation commence à se manifester ; après une demi-minute de chauffe, on les place dans un bain-marie d'eau froide, et, une fois l'oxydation terminée, on fait la comparaison colorimétrique. On opère de la même manière pour les fontes et les scories. Pour ces dernières, cependant, il faut humecter d'eau avant l'addition d'acide, et la solution est filtrée pour enlever les matières insolubles. Dans ce cas, les 15 cc. de solution de nitrate d'argent sont employés pour laver le filtre.

Cette méthode est avantageuse parce qu'il n'est pas nécessaire de faire une décantation de la solution pour enlever l'excès d'oxyde de plomb, parce qu'on emploie une quantité beaucoup moindre d'acide nitrique et parce que l'oxydation est obtenue à une plus basse température.

L'expérience a montré que le persulfate d'ammoniaque ne doit pas être employé en solution, mais bien sous forme solide, et que ce sel ne doit pas être parfaitement sec, sans quoi la réaction

serait incomplète ; aussi, les auteurs recommandent-ils d'ajouter 10 cc. d'eau à chaque flacon de 500 gr. de sel sec un jour ou deux avant de procéder aux essais. H. C.

Combinaisons calciques du sol et détermination de la chaux assimilable. — M. D. MAYER (*Landw. Jahrbücher*, 1900, p. 913, suivant *Biedermanns Centralbl.*, 1901, p. 577). — L'auteur a fait des essais sur différents sols pour rechercher dans quelles combinaisons la chaux se trouve engagée et sous quelle forme elle est le plus assimilable. La détermination de l'acide carbonique dans les terres, par la méthode indiquée par Stutzer (distillation avec le chlorure d'ammonium), donne, dans beaucoup de cas, des résultats plus forts que la méthode gravimétrique. Ce fait avait déjà été observé par d'autres auteurs et Schütte a montré qu'on doit l'attribuer à l'existence de silicates facilement décomposables, qui déplacent l'ammoniaque par ébullution avec les sels ammoniacaux. Mayer confirme cette observation, mais il est en désaccord avec May, qui prétend que le chlorure d'ammonium donné des quantités quelconques d'ammoniaque par ébullition en solution acqueuse ; la quantité d'ammoniaque qui se dégage dans ces conditions est très faible et toujours constante.

Les composés calciques actifs du sol doivent être le sulfate, le carbonate et les silicates facilement décomposables. La proportion de chaux engagée dans ces combinaisons peut être déterminée par une solution neutre de chlorure ou de nitrate d'ammonium ; une digestion de 3 heures, avec une solution de chlorure d'ammonium à 10 p. 100, à 100 degrés au bain-marie, suffit pour mettre en solution les formes calciques indiquées ci-dessus. La méthode a déjà été employée dans le même but par Kellner. Le nouveau procédé a l'avantage de la simplicité sur l'ancien, qui consistait à employer l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 ; on peut doser la chaux directement dans le filtratum, sans avoir à séparer la silice, et les dosages de chaux qu'on obtient de la sorte sont plus en accord avec les rendements culturaux et les quantités de chaux enlevée au sol par les plantes. La teneur normale en chaux serait ainsi 0.25 p. 100. E. S.

Dosage de l'uranium. — M. ED. KERN (*Journ. of chem. amer. Society*, 1901, p. 685). — L'auteur a constaté que la séparation de l'uranium d'avec le fer, le nickel, le cobalt, le zinc et le manganèse est complète lorsqu'on emploie l'une des deux méthodes suivantes : 1° action d'une solution saturée de carbonate de sodium, dans laquelle l'uranium est complètement soluble, si l'on prolonge l'ébullition ; 2° extraction du fer avec l'éther et séparation ultérieure de l'uranium par l'action d'une solution, saturée de carbonate d'ammoniaque. L'auteur donne la préférence à cette deuxième méthode ; la solution du mélange des chlorures dans HCl de densité 1.10 est traitée trois fois avec de l'éther exempt

d'alcool et agité préalablement avec HCl. On peut séparer l'uranium des alcalis et des alcalinos-terreux, soit par électrolyse. en présence d'acétate de sodium et d'acide acétique, soit par précipitations répétées plusieurs fois avec l'ammoniaque en solution chaude et en présence de chlorure d'ammonium, soit encore par précipitation au moyen du phosphate d'ammoniaque en présence d'acétate d'ammoniaque, le précipité étant, dans ce cas, porté à l'ébullition dans la liqueur mère au moins quinze minutes avant d'être filtré. Le pyrophosphate obtenu doit être chauffé au rouge naissant dans un creuset de porcelaine, et, pour remédier à une légère réduction qui pourrait se produire, on doit l'humecter avec AzO^3H concentré et le chauffer une seconde fois.

L'auteur a constaté aussi que la méthode la plus rapide, pour le dosage de l'uranium, consiste à réduire ce métal, en solution sulfurique, avec le zinc, l'aluminium ou le magnésium et à titrer ensuite avec le permanganate de potasse. H. C.

Dosage électrolytique du molybdène. — MM. L. GAVIT KOLLOCK et ED. SMITH (*Jour. of amer. chem. Soc.*, 1901, p. 669). — Les auteurs ont observé que, si l'on fait passer un courant électrique dans une solution neutre de molybdate de sodium chauffée à 75 degrés, il ne se produit aucune séparation, mais que, si, à cette solution, on ajoute deux gouttes de SO^4H^2 concentré, le liquide prend une teinte bleue noirâtre, qui disparait graduellement, tandis que la cathode se recouvre d'un dépôt noir d'hydrate de sesquioxyde de molybdène. Des résultats concordants n'ont pu être obtenus en lavant et séchant ce dépôt, mais si on le dissout dans AzO^3H étendu, qu'on évapore la solution à sec et qu'on chauffe ensuite légèrement le résidu formé d'acide molybdique, on obtient de bons résultats. Dans l'essai mentionné par l'auteur, l'électrolyte contenait 0 gr. 100 de MoO^2, dissous dans 125 cc. d'eau ; le courant employé était de 0,02 à 0,04 ampère et de 2 volts pour une cathode de 107 centimètres carrés de surface ; le temps nécessaire à l'opération a varié de deux à quatre heures.

Au lieu d'employer SO^4H^2, on peut se servir d'acide acétique ; le temps nécessaire à l'essai est, dans ce cas, un peu plus long. Comme la présence de l'acétate de soude ne gêne nullement l'électrolyse, les auteurs ont profité de cette circonstance pour faire l'analyse de la *molybdénite* ; ils opèrent de la manière suivante : le minéral est attaqué avec un mélange de carbonate et de nitrate de sodium ; le produit de l'attaque est dissous dans l'eau ; la solution est filtrée pour séparer les oxydes insolubles, et le filtratum est électrolysé après acidification avec de l'acide acétique et ébullition pour chasser l'acide carbonique. Après l'électrolyse, le soufre est déterminé par précipitation à l'état de sulfate de baryum ; les résultats obtenus sont satisfaisants. H. C.

Séparation électrolytique du mercure et du cuivre. — MM. C. ROSCOE SPARE et Ed. SMITH (*Journal of amer. chem. Soc.*, 1901, p. 579). — Les auteurs donnent les résultats d'une série d'expériences faites dans le but de séparer électrolytiquement le mercure du cuivre, en opérant avec une solution de cyanure de potassium contenant de 2 à 6 gr. de ce sel pour 125 cc. La quantité de cuivre contenue était de plus d'un tiers plus forte que celle du mercure. Le courant employé était de 0,1 à 0,6 ampère pour une surface de 125 centimètres carrés, sous un voltage de 1,1 à 1,17, et la température du liquide était maintenue à 60-65 degrés ; le temps nécessaire au dépôt de 0 gr. 12 de mercure est de deux à cinq heures. Les résultats obtenus sont très satisfaisants et le dépôt est toujours parfaitement exempt de cuivre. Les auteurs ont fait aussi des essais de séparation électrolytique du mercure, en présence d'un mélange de cuivre et de cadmium, et en présence d'un mélange de cuivre, de cadmium et de zinc. Ces essais ont donné également de bons résultats. H. C.

Recherche de petites quantités de nickel en présence du cobalt. — M. DITZ (*Zeits. f. angew. Chemie* 1901, p. 894). — La solution neutre est placée dans un grand ballon, qui ne doit être rempli qu'au 1/3 ; on y ajoute un faible excès de chromate de potasse ; on porte la solution à une température voisine de l'ébullition, puis on y ajoute du sel de Seignette cristallisé (5 à 10 gr.) en quantité suffisante; on continue à chauffer et l'on maintient l'ébullition pendant quelques minutes, après que la réaction du sel de Seignette a commencé ; on laisse refroidir pendant quelque temps et on étend d'eau, si la liqueur présente une coloration trop intense. En présence du nickel, même s'il n'en existe que des traces, il se forme, au bout de quelques minutes, un précipité brun de chromate de nickel, qui tombe au fond et qui est facilement reconnaissable dans la liqueur verte par son aspect floconneux. C. F.

Recherche de l'arsenic au moyen des moisissures. — M. GOSIO (*Il policlinico*, 1900, nº 10.) — On sait qu'au contact de certaines moisissures, principalement le *Penicillium brevicaule*, les solutions arsenicales dégagent de l'hydrogène arsénié, reconnaissable à l'odeur d'ail qu'il possède. On peut utiliser cette propriété pour la recherche de l'arsenic : il suffit, pour cela, d'ajouter à une culture de *Penicillium* une petite quantité de la solution à essayer. On peut même doser la proportion d'arsenic, en faisant passer les gaz formés dans une solution de sublimé dans l'eau et l'acide chlorhydrique ; il se forme ainsi de l'arsenic réduit, qu'on peut recueillir et peser.

Dosage de l'aldéhyde formique par le nitrate d'argent. — M. VANINO (*Pharmaceutische Zeit.*). — Lorsqu'on ajoute à une solution de formaldéhyde une solution de nitrate d'argent et de la soude caustique, il se forme un précipité d'argent métallique et d'oxyde d'argent ; en traitant ce précipité par l'acide acétique dilué, l'oxyde d'argent se dissout et il reste l'argent métallique ; c'est sur ces réactions que M. Vanino a basé un procédé de dosage de l'aldéhyde formique.

Pour faire ce dosage, on prend la formaldéhyde à doser, qu'on additionne de 9 parties d'eau et l'on opère sur 5 cc. de cette solution, qu'on additionne d'une solution aqueuse contenant 2 gr. de nitrate d'argent, on ajoute de la soude caustique jusqu'à forte réaction alcaline ; on agite ; après un quart d'heure de repos, on décante ; on traite le précipité par une solution d'acide acétique à 5 p. 100 ; on filtre ; on lave le précipité sur le filtre avec l'eau acidulée d'acide acétique, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'acide chlorhydrique ; on sèche le précipité et on le pèse ; 216 gr. d'argent métallique correspondent à 30 gr. de formaldéhyde.

Recherche de l'alun dans le vin. — M. LOPRESTI (*Zeits. für Untersuchung der Nahrungs-und Genus.*, 1901, p. 925). — On évapore au bain-marie, jusqu'à réduction au tiers de son volume, 50 cc. du vin à examiner, et on le décolore avec du noir animal pur ; on filtre ; on lave le filtre ; on neutralise exactement le filtratum avec une lessive alcaline, en se servant du tournesol comme indicateur, et on complète à 50 cc.; 3 cc. du liquide neutre sont ensuite agités avec 1 cc. d'alcool à 90-95° et 5 à 6 gouttes de teinture de bois de campêche récemment préparée (5 gr. de bois de campêche dans 100 cc. d'alcool). En l'absence de l'alun, le liquide prend une coloration jaune orangé, mais, si le vin contient de l'alun, il prend une coloration qui, suivant la quantité de ce sel, va du violet au bleu.

C. F.

Examen des huiles lubrifiantes minérales (fixé par un Comité spécial) (*Oest. Ung. Zeits. f. Zuckerind. und. Landwirth.*, 1901, p. 493, d'après le *Bull. de l'Assoc. des chimistes de sucrerie*). — 1° *Apparence.* — Toutes les huiles sont examinées à la température d'au moins 17 degrés au point de vue de leur clarté et de leur transparence. Les huiles colorées sont examinées sur une plaque de verre.

2° *Poids spécifique.* — Celui-ci est déterminé avec des aréomètres contrôlés à la température de 15 degrés. Les aréomètres doivent être contrôlés de temps en temps dans de l'eau à + 4 degrés, dans laquelle ils doivent s'enfoncer jusqu'au trait *1*. Pour

des déterminations précises, on fait la détermination au picnomètre.

3° *Consistance.* — On verse une hauteur de 30 millimètres d'huile dans un tube à essais de 20 millimètres d'ouverture et l'on maintient au bain d'eau à 15 degrés pendant une heure. Lorsqu'on retourne alors le tube, l'huile paraît ou *très fluide*, ou *visqueuse*, ou, si elle ne coule pas encore après deux minutes, *non fluide* ou de *consistance d'onguent*. Dans certains cas, on peut examiner une épreuve portée dix minutes dans l'eau bouillante, puis refroidie.

4° *Viscosité* (degré de fluidité). — La détermination se fait dans un viscosimètre contrôlé de Engler. Celui-ci doit donner, à 20 degrés, un temps d'écoulement de 50 à 52 secondes pour 200 cc. d'eau. L'orifice d'écoulement doit être examiné avant et après chaque essai.

Les températures d'expérience doivent être :

1° Pour les huiles, employées en pratique, à la température ordinaire de 20 degrés ;

2° Pour les huiles employées à plus haute température, selon les conditions, 50, 100 degrés, exceptionnellement 150 degrés.

Pour des déterminations précises, la courbe de viscosité doit être établie à intervalles de 10 degrés.

Les impuretés grossières doivent être enlevées par un tamis à mailles de 3 millimètres d'ouverture. On ne peut s'aider que d'un très faible réchauffage. Le résidu doit être décrit. Pour les huiles hydratées, il faut faire un essai de contrôle avec l'huile desséchée. On dessèche en agitant avec du chlorure de calcium fondu et filtrant sur un filtre sec plissé. Exceptionnellement, on peut, pour contrôle, dessécher l'huile hydratée par un chauffage prudent au bain de sable jusqu'à surface tranquille (tout au plus à 110 degrés).

5° *La manière de se comporter à froid.* — Pour les huiles employées à basse température, on opère comme suit : l'huile est versée en couche de 30 millimètres dans un tube à essais de 20 millimètres d'ouverture; on y plonge un thermomètre à réservoir cylindrique, et l'on refroidit lentement dans un mélange réfrigérant.

On prend, comme température de solidification, le point où l'huile n'est plus mobile lorsqu'on agite le tube à essais.

Pour fixer la consistance de l'huile à une température minima déterminée, on refroidit dans un mélange de sel et de glace une solution saline, dont le point de congélation correspond au degré envisagé ; lorsque celui-ci est atteint, on plonge dans la solution un tube à essai de la même dimension que pour les épreuves précédentes; on l'y maintient pendant le temps déterminé et l'on examine alors la consistance de l'huile comme il a été dit au sujet de la consistance. Comme solutions salines, on peut

utiliser les suivantes : pour — 3 degrés, la solution contient, p. 100 parties d'eau, 13 parties de nitrate de potassium ; pour — 5 degrés, 3 parties du même sel + 3.3 de chlorure de sodium ; pour — 10 degrés, 22.5 parties de chlorure de potassium ; pour — 15 degrés, 25 parties de chlorure d'ammonium.

Les huiles souillées mécaniquement ou hydratées doivent être soumises à un essai de contrôle, comme il est dit au sujet de la viscosité. Pour des déterminations précises, on recommande la méthode au tube en V d'après Holde.

6° *Point d'inflammation.* — La détermination se fait dans un creuset en porcelaine de 65 millimètres d'ouverture et 40 millimètres de hauteur ; celui-ci est placé dans un bain de sable plat d'environ 150 millimètres de diamètre, et enfoncé de telle sorte que le sable atteigne la moitié du creuset. L'huile à essayer est versée dans le creuset, jusqu'à environ 1 centimètre du bord supérieur, et on y plonge un thermomètre dont la boule se trouve au milieu du creuset. Comme flamme d'allumage, on se sert de la flamme d'un chalumeau ayant environ 3 millimètres de longueur ; à défaut, on peut se servir d'une flamme de bougie. On essaie en approchant vivement la flamme de la surface du liquide, presque jusqu'à contact. On commence lorsque la température est à 20 degrés au-dessous de celle indiquée, et l'on répète l'épreuve de 2 en 2 degrés, jusqu'à ce que l'inflammation caractéristique se produise. Il faut éviter tout courant d'air et un paravent sera une précaution utile. L'huile est chauffée graduellement pour ne pas monter de plus de 6 degrés par minute. On doit toujours faire un essai de contrôle sur un échantillon d'huile fraîche.

La détermination du point de combustion ne se fait généralement pas ; il n'y a que dans le cas où ce point se trouve à un degré très élevé au-dessus du point d'inflammation, que la détermination se fait d'une manière analogue.

Pour des déterminations très précises, on recommande l'appareil Pensky-Marten ;

7° *Acides libres.* — L'huile est agitée avec l'alcool absolu dans un entonnoir à séparation. On dose l'acidité sur la liqueur alcoolique, à l'aide d'une solution décinormale de soude, en présence de la phénolphtaléine.

8° *Solubilité* (*teneur en asphalte*). — La détermination est inutile pour les huiles claires. Pour les huiles colorées, on traite avec 40 fois le volume de benzine de pétrole (densité 0.69 à 0.71) ou de benzol. Dans le premier dissolvant, il ne doit y avoir, après 24 heures de contact à l'obscurité, aucun résidu sensible, et pas du tout dans le second dissolvant. On s'en assure par filtration sur un filtre sec.

9° *Teneur en huile de résine pour les huiles raffinées.* — 5 cc.

d'huile sont agités avec le même volume d'acide sulfurique (densité 1.62). Par le repos, la couche acide ne doit pas paraître rouge, ni très colorée.

Réaction du sulfonal, du trional et du tétronal. — M. VITALI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1900, p. 31.)— Si l'on prend 1 gr. de l'un ou l'autre de ces trois corps, qu'on l'additionne de 3 gr. de potasse caustique et qu'on chauffe, il se dégage une odeur désagréable, et le mélange brunit ; en refroidissant, il passe au rouge, et l'eau donne une solution bleue ; si l'on ajoute HCl à cette solution, il se produit une coloration violette, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux ; si l'on évapore à siccité la solution, le résidu présente la réaction des sulfates et des polysulfures et se colore en violet par le nitroprussiate de soude.

Ces réactions se produisent avec d'autres combinaisons contenant du soufre (albumine, taurine, etc.).

Pour différencier le sulfonal d'avec le trional et le tétronal, on peut comparer le point de fusion de ces trois corps : le sulfonal fond à 125 degrés 5, le trional à 76 degrés et le tétronal à 89 degrés.

On peut encore comparer, à l'aide du microscope, les cristaux qui restent comme résidu, lorsqu'on laisse s'évaporer une solution éthérée ; le sulfonal se présente en cristaux arborescents, semblables à ceux que forme l'eau qui se congèle sur les vitres pendant l'hiver ; le trional cristallise en lames aplaties, analogues à celles de la cholestérine ou du nitrate d'urée ; le tétronal cristallise en prismes tronqués ou terminés en aiguilles.

Préparation de l'acide citrique. — M. ORLY (*British and colonial Druggist*, 1902, p. 61).— Le jus de citron est dilué avec deux volumes d'eau et abandonné au repos jusqu'au lendemain ; le liquide est filtré, additionné d'une solution concentrée de chlorure de calcium et neutralisé par la soude caustique ; le magma obtenu est chauffé, jeté sur filtre, lavé, puis traité par l'acide sulfurique et porté à l'ébullition pour terminer la réaction ; le sulfate de chaux est éliminé par filtration, et le liquide est soumis à l'action du noir animal lavé à la température d'ébullition pendant quinze minutes ; on concentre et l'on fait cristalliser.

$$12\ NaOH + 4\ C^6H^8O^7 = 4\ C^6H^5O^7Na^3 + 12\ H^2O$$

$$4\ C^6H^5O^7Na^3 + 6\ CaCl^2 = 2\ (C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 12\ NaCl$$

$$2\ (C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 6\ SO^4H^2 = 4\ C^6H^8O^7 + 6\ SO^4Ca.$$

A. D.

Recherche de la formaldéhyde dans le lait. — M. LUEBERT (*Chem. Zeit.*, 1901, Rep. 291). — Dans un flacon de

100 cc., on met 5 gr. de sulfate de potasse grossièrement pulvérisé, et l'on ajoute 5 cc. du lait à essayer, ; on fait couler avec soin, le long des parois, 10 cc. de SO^4H^2 de densité 1,84 ; on abandonne au repos, jusqu'à l'apparition d'une coloration violette. En présence de la formaldéhyde, la coloration violette du sulfate de potasse se manifeste en quelques minutes et se communique peu à peu à tout le liquide. Si le lait ne contient pas de formaldéhyde, il se forme aussitôt une coloration brune, qui passe rapidement au noir. Avec le lait qui a reposé pendant plusieurs heures, la réaction a lieu plus rapidement qu'avec le lait frais. La réaction est encore sensible lorsqu'il y a 1 partie de formaldéhyde dans 250.000 parties de lait. C. F.

Recherche de l'alcool dans l'éther. — M. R. GRASSINI (*Apotheker Zeit.* 1901). — Pour déterminer la teneur en alcool d'un éther, on prend 2 à 3 cc. d'une solution de chlorure de cobalt à 5 p. 100 ; on ajoute quantité égale d'une solution de sulfocyanure de potassium, puis on verse ce mélange, en agitant doucement, dans l'éther à examiner. Si celui-ci contient de l'alcool, la couche supérieure, au bout de quelques instants de repos, prend une coloration bleue plus ou moins intense. Le peroxyde d'hydrogène détruit cette coloration, dont la formation est vraisemblablement basée sur la réduction du sel de cobalt. Les alcools amylique, méthylique, et isobutylique donnent également cette réaction. Les sels de nickel n'exercent sur elle aucune influence.

C. F.

Sur la pollution et l'épuration automatique des cours d'eaux. — O. SPITTER (*Arch. f. Hygiene,* 1900, p. 161 et 215). — Le travail est divisé en trois parties : l'étude de la flore fluviale, celle des processus d'oxydation dans les eaux courantes et de leurs rapports avec le lit du cours d'eau. Les algues ne paraissent pas nécessaires pour faire revenir à sa pureté initiale un fleuve pollué. Les algues et les diatomées, par leur production d'oxygène, aident à l'oxydation des matières organiques par les bactéries ; les végétaux chlorophylliens ne participent donc qu'indirectement à l'épuration automatique des cours d'eau.

La minéralisation et la gazéification des impuretés organiques ne peuvent se produire que si l'eau est suffisamment chargée d'oxygène et si elle n'est pas trop chargée de corps résiduaires. Un courant rapide absorbe plus d'oxygène qu'un fleuve à courant lent, et le sédiment s'y répartit sur une bien plus grande surface.

L'auteur recommande de compléter l'examen bactériologique par la détermination de la teneur de l'eau en oxygène et de la consommation d'oxygène en un temps déterminé.

L'épuration du lit de la rivière s'accomplit comme celle du sol. Aux endroits où il y a accumulation d'impuretés, l'oxygène peut

être complètement utilisé, et le limon est le siège de décompositions putrides par les bactéries anaérobies, dont l'activité se reconnaît aux dégagements gazeux. La formation des bancs de vase est aussi la conséquence du manque d'oxygène ; elle est une cause de pollution pour le fleuve, même si les autres facteurs sont supprimés.

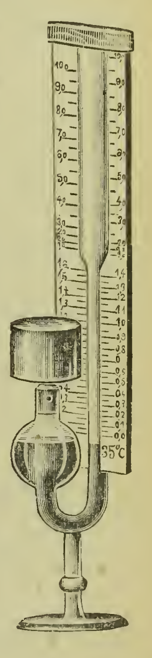
E. S.

Nouvel appareil pour le dosage du sucre par fermentation. — M. Th. LOHNSTEIN (*Ann. de pharm. de Louvain*, décembre 1901, p. 551). — Les différents saccharimètres de fermentation employés jusqu'à ce jour présentaient l'inconvénient de ne pouvoir être utilisés que pour des liquides titrant au maximum 1 p. 100 de sucre. Pour les urines plus riches, il fallait les diluer préalablement.

Ce défaut résulte moins de la dimension des appareils que du principe de leur construction.

L'auteur a imaginé un dispositif permettant de doser directement, sans dilution préalable, le sucre contenu dans l'urine, en quelque proportion que ce soit.

L'appareil complet (1) se compose d'un tube en verre recourbé en U, à branches inégales. La petite branche présente un boursouflement sphérique, qui est fermé par un bouchon muni d'un orifice correspondant à une ouverture dans le col de la boussouflure.



Une échelle peut à volonté être appliquée contre le tube du saccharimètre ou en être enlevé.

On opère de la manière suivante :

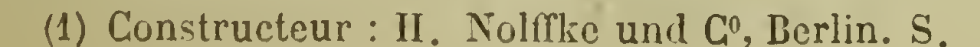
Le tube étant ouvert des deux côtés, on y verse du mercure. On ajoute, au moyen d'une seringue de Pravaz, 0 cc. 5 d'urine dans la boule, puis 0 gr. 1 à 0 gr. 2 de levure sèche, délayée au préable dans 2 à 3 fois son poids d'eau.

On place le bouchon bien graissé; on applique l'échelle graduée et on vérifie si le zéro correspond bien au niveau du mercure.

On ferme soigneusement le bouchon ; on le fixe en le surchargeant au moyen d'un poids, puis on laisse fermenter vers 32 à 38 degrés pendant 3 à 4 heures, jusqu'à cessation de la fermentation.

On lit le niveau du mercure à la température de 20 degrés ou à celle de 35 degrés ; l'échelle présentant une graduation pour chacune de ces deux températures, le chiffre lui indique la proportion de sucre pour 100.

L'auteur conseille de faire la lecture aux deux températures et d'adopter comme résultat la moyenne des deux chiffres.


(1) Constructeur : H. Nolffke und C°, Berlin. S.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse élémentaire des substances végétales, par J. Alquier. — 1 vol. de l'Encyclopédie Léauté (Masson et Gauthier-Villars, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — L'importance de l'analyse élémentaire, en chimie agricole, est incontestable, car elle seule donne des renseignements très exacts sur les exigences des diverses cultures et la nature des engrais qu'il est utile d'employer. L'auteur décrit, dans ce volume, les procédés qui permettent d'effectuer l'analyse élémentaire, avec les perfectionnements les plus récents.

Dans une première partie, M. Alquier insiste sur les soins qu'on doit apporter à la prise d'échantillon des substances végétales et à leur préparation au laboratoire en vue de l'analyse. Dans la seconde partie, on trouve, tout d'abord, indiqués et discutés les principaux procédés de dessiccation des substances végétales, avec tous les détails que réclament les difficultés et l'importance de cette opération. Après avoir ensuite passé rapidement sur l'analyse élémentaire de la partie organique des végétaux, l'auteur s'étend longuement sur les procédés de dosage des éléments qui composent leurs cendres. Il insiste sur cette opération de l'incinération, car elle occasionne souvent la perte totale ou partielle de certains éléments qui devraient se retrouver dans le résidu final. Dans cette dernière partie, M. Alquier indique les procédés de dosage non seulement des composés fondamentaux qui dominent dans tous les végétaux, comme le phosphore, le chlore, le potassium, le sodium, etc., mais des composés rares et peu abondants qu'on rencontre seulement dans certaines plantes, comme l'iode, le fluor, le bore, le cuivre, etc.

La Table de Wolff, qui est jointe au volume, complète cet aide-mémoire en résumant les données que l'analyse élémentaire des végétaux met à la disposition de l'agriculteur.

Analyse immédiate des aliments végétaux du bétail, par J. Alquier.— 1 vol. de l'Encyclopédie Léauté (Masson et Gauthier-Villars, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Depuis que les questions économiques inhérentes à la composition chimique de la ration des animaux ont pris une grande importance, l'analyse immédiate des substances végétales est devenue une des applications les plus précieuses de la chimie à l'agriculture. Pour les guider dans ce genre de recherches, les laboratoires agricoles n'ont pas, comme pour les terres et les engrais, des guides officiels ni d'ouvrages spéciaux et pratiques sur la question. L'auteur a songé à combler en partie cette lacune en réunissant, mais sans avoir la prétention de faire loi, les procédés de dosage les plus précis parmi ceux qui sont actuellement connus.

M. Alquier a voulu traiter, dans cette Encyclopédie, toutes les opérations qu'entraine l'analyse des substances végétales, aussi complète qu'il la faut pour mener à bien la solution des problèmes pratiques que l'agriculteur a à résoudre. Dans un premier volume, il s'est occupé de la description des divers dosages dont l'ensemble permet l'analyse élémentaire. Dans cet aide-mémoire, l'auteur ne traite que ce qui concerne les principes immédiats, et termine ainsi l'exposé de nos connaissances sur l'ana-

lyse des matières végétales. Les laboratoires agricoles n'ont pas besoin d'un traité permettant la séparation de toutes les espèces chimiques élaborées par les plantes; aussi, M. Alquier s'est-il contenté d'indiquer comment on doit doser les composés organiques dont la détermination fait connaître la valeur industrielle et alimentaire des substances végétales. On trouve décrits en détail, dans ce volume, les modes de séparation et de dosage des principales matières azotées, grasses et hydrocarbonées des végétaux, ainsi qu'un aperçu sur l'état actuel de nos connaissances à ce sujet. L'auteur permet ainsi à ses collègues de profiter de son expérience sur la question, car il a été à même, au Laboratoire de recherches de la Compagnie des Voitures, d'analyser un grand nombre d'échantillons des substances végétales les plus diverses pouvant être consommées par les animaux. Il faut espérer qu'il contribuera à faire écarter de la pratique courante certains procédés qui sont ou défectueux ou compliqués ou incomplets.

Oxydation des alcools par l'action de contact, par J.-A. Trillat, directeur du service d'analyses, à l'Institut Pasteur. 1 vol. in-8° de 208 pages (C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris). Prix : 5 fr. — L'auteur étudie dans ce travail les lois des transformations chimiques qui s'effectuent par l'action de contact.

La méthode qu'il a imaginée, repose sur l'emploi d'une spirale de platine incandescente ; l'appareil permet de refroidir rapidement les vapeurs ayant subi l'action de contact ; on évite ainsi la dissociation que pourraient subir les produits de la réaction par l'action d'une température élevée.

L'auteur a expérimenté sur les alcools monovalents, plurivalents, saturés ou non.

Il a constaté que les alcools des séries grasse et aromatique sont oxydés. Les alcools primaires donnent l'aldéhyde correspondante ; les alcools secondaires donnent une cétone ; les alcools tertiaires une cétone inférieure et de l'aldéhyde formique. Parmi les produits obtenus avec la glycérine et le glyoxal, il a caractérisé l'aldéhyde formique. L'alcool allylique a donné de l'acroléine, du glyoxal et de l'aldéhyde formique.

Pour les alcools méthylique et éthylique, l'action de contact commence déjà à 200 degrés ; elle est favorisée par la présence de l'eau ; l'aldéhyde formée est toujours accompagnée d'acétal.

L'étude de ces actions est du plus haut intérêt, car elles nous renseignent sur le processus de la nature dans les éthérifications chez les plantes et la formation de produits provenant de la décomposition d'un alcool ; en un mot, l'action de contact permet de se rendre compte de la présence des acétals méthyléniques dans certains produits d'origine végétale ; elle explique la formation de l'aldéhyde éthylique dans la fabrication de l'alcool ordinaire et, par suite, celle de l'acétal éthylénique, dont la présence avait été contestée ; elle éclaire d'un nouveau jour la question de l'éthérification ou plutôt du vieillissement des alcools, etc.

Le travail entrepris par M. Trillat est des plus intéressants et la voie dans laquelle il s'est engagé peut être féconde en résultats.

La viande et ses différents procédés de conservation, par le Dr M. Hamard. — 1 vol. de 144 pages (Vigot frères, éditeurs, 23, place de l'Ecole-de-Médecine, Paris). — Dans cette étude

d'hygiène alimentaire, l'auteur recherche quels sont les procédés de conservation de la viande qui méritent d'être préconisés.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à l'étude de la viande fraîche, au point de vue de ses caractères, de sa composition anatomique, de sa composition chimique et de son analyse.

Les chapitres suivants sont consacrés aux divers modes de conservation.

Le froid est un excellent mode de conservation. La viande conservée par frigorification conserve son pouvoir digestif et son pouvoir nutritif. L'auteur estime que c'est là un excellent moyen de conservation, pouvant rendre de grands services aux populations ouvrières et agricoles et aux armées, surtout en temps de guerre.

Examinant ensuite le mode de conservation par les antiseptiques, M. Hamard s'occupe d'abord de la salaison, qu'il déclare ne pas être un excellent procédé au point de vue hygiénique et qu'il faut réserver à la viande de porc.

L'auteur se déclare opposé à l'emploi de toutes autres substances antiseptiques ; il est, en cela, d'accord avec tous les hygiénistes. Il fait cependant exception pour un procédé auquel il consacre le chapitre VI. Ce procédé, bréveté par Delfau, de Belfort, consiste à plonger les viandes, quelques heures après l'abatage, dans une solution aqueuse d'aldéhyde formique sous une pression de 6 atmosphères, puis à évacuer cette solution et à la remplacer par de l'acide carbonique, en agissant sous la même pression.

Ce procédé a été expérimenté, notamment par M. Pouchet. On a constaté qu'il ne modifie pas la digestibilité de la viande et qu'il est impossible de déceler à l'analyse la présence de l'aldéhyde formique. « Il mériterait, dit M. Hamard, d'être étudié par les pouvoirs publics, qui, après « avis, pourraient autoriser son emploi. »

M. Hamard étudie, enfin, les conserves de viandes proprement dites, obtenues par la stérilisation à chaud ; il montre les conditions qu'elles doivent réaliser pour être réellement hygiéniques.

Le travail de M. Hamard sera lu avec un grand intérêt par les chimistes s'occupant des matières alimentaires.

Analyse quantitative générale, comprenant les méthodes titrimétriques gravométriques, électrolytiques, gazométriques, docimétriques, etc., par C. Blas. — 4e édition, 1 vol. de 605 pages, avec 224 gravures. Editeurs : Uytspuyst, à Louvain, et Gauthier-Villars, à Paris.

Ce volume fait partie d'un ensemble d'ouvrages comprenant : l'analyse qualitative au chalumeau et l'analyse qualitative par voie humide.

Chacun de ces ouvrages a eu plusieurs éditionss, ce qui prouve le succès qui a été réservé par le public scientifique à cette œuvre.

Le traité d'analyse quantitative qui paraît aujourd'hui est surtout un livre d'enseignement didactique.

Toutes les méthodes d'analyse, même les plus récentes, celles au moins qui présentent un réel intérêt, y sont exposées. Nous y rencontrons :

L'analyse par la voie humide gravimétrique ; l'analyse par voie électrolytique ; l'analyse titrimétrique ou volumétrique ; l'analyse par la voie sèche, docimétrique ; l'analyse gazométrique ; l'analyse par les procédés physiques (colorimétrie, etc.) ; l'analyse organique élémentaire.

Chacun de ces chapitres comprend des divisions et des sous-divisions très clairement coordonnées. Partout on remarque l'importance dominante que l'auteur accorde à la partie scientifique. Ainsi, sous les titres : *Principes, Méthodes générales*, on trouve réunis et condensés les propriétés d'ensemble qui permettent le dosage de toute une série de corps; viennent ensuite les caractères différentiels sur lesquels on base leur séparation.

Ces résumés, accompagnés des équations chimiques et de leurs explications, précèdent ordinairement les chapitres dans lesquels se trouve ensuite traité plus en détail chaque cas particulier.

Cette manière originale de traiter l'analyse quantitative semble faire de celle ci une branche franchement scientifique des études chimiques, alors que souvent elle ne ressemble que trop à une simple collection de recettes.

On peut citer comme exemples les chapitres qui précèdent le dosage gravimétrique des métaux du groupe du fer, de ceux du groupe du cuivre ou de l'arsenic et ceux qui résument les séparations des différents métaux de chacun de ces groupes, ou encore les principes qui se trouvent à la tête des essais iodométriques, des essais au permanganate, etc., etc.

A côté de la partie théorique de l'ouvrage, l'auteur a accordé une large part à l'application pratique. D'abord pour les commençants, on trouve des descriptions concises bien que suffisamment détaillées, qui permettent d'opérer le dosage de chaque élément pris isolément et dans des mélanges, et cela par les différents procédés (voie humide, voie sèche, etc.

Pour les élèves plus avancés, il y a, intercalés dans le texte, de nombreux exemples d'analyses plus compliquées, choisies principalement parmi les procédés en usage dans les laboratoires industriels, métallurgiques et pharmaceutiques.

Il est évident que le jeune chimiste apprendra aussi bien en s'exerçant à ces sortes d'analyses qu'à celles de composés ou de mélanges plus ou moins artificiels ou abstraits et il a le grand avantage de se mettre au courant des procédés de l'industrie.

Citons, parmi ces exemples d'applications :

L'analyse des soudes, des chlorures décolorants, des nitrates (selon Schlœsing, Grandeau), de l'azote dans les engrais et autres (selon Dumas, Kjeldahl, etc.); le dosage du soufre dans les pyrites, de Blendas ; l'analyse des eaux, des alliages, des gaz (fumées), des gazogènes et des cheminées; l'analyse des urines ; l'analyse des combustibles (matières volatiles, coke, cendres, soufre).

En fait d'analyses se pratiquant plus spécialement dans les laboratoires métallurgiques, on peut citer celles de la fonte, de l'acier et du fer (dosage du carbone, du silicium, du soufre, du phosphore), du zinc dans les minerais (selon Schaffner au sulfure sodique), du plomb par le procédé au creuset, de l'argent par titrimétrie (selon Gay-Lusac) ; de l'argent et de l'or par la fusion et la coupellation.

Le pharmacien trouvera, comme l'intéressant plus spécialement, les dosages du fer réduit, des saccharures de fer, de l'eau de chlore, du brôme et de l'iode, des bromures et iodures potassiques, de l'acide cyanhydrique, de l'émétique, etc.

Une table placée à la fin de l'ouvrage indique tous ces exemples d'applications spéciales.

De nombreuses figures aident à faire comprendre le texte.

Ainsi conçu, cet ouvrage est précieux non seulement pour les débutants, mais pour les praticiens. Nul doute qu'il lui sera fait bon accueil par le public scientifique. R.

Recherche de l'acide salicylique dans les aliments, par H. Taffe. 1 brochure de 38 pages (chez l'auteur, 80, Boulevard Gambetta, à Nice). Prix : 1 fr. 50. — Les méthodes de recherche et de dosage de l'acide salicylique ayant donné lieu ces derniers temps à une assez vive polémique dans les journaux scientifiques, l'auteur a pensé qu'il était intéressant de grouper dans une brochure les documents qui lui ont paru les plus probants sur ce sujet.

La composition du beurre de Hollande, par le Dr J.-J L. Van Ryn, directeur de la Station royale d'agriculture expérimentale de Maestricht (Londres, Baillière, Tindal et Cox). — Ce petit volume de 55 pages a pour but de réhabiliter le beurre de Hollande, accusé à tort d'être mélangé de margarine. Ce beurre présente des caractères particuliers. L'auteur publie les résultats de plus de 400 analyses, résumées en 25 tableaux, dans lesquels on trouve, comme éléments d'appréciation, le degré au réfractomètre, le poids spécifique à 37 degrés 8, l'indice de Wollny (acides volatils), l'indice de Hehner (acides insolubles), le même indice (acides solubles), l'indice de Kœttstorfer (saponification) et l'indice de Hull (iode).

L'ouvrage est terminé par un article sur la nouvelle loi belge concernant les beurres. A. Domergue.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinction honorifique. — Nous avons la satisfaction d'informer nos lecteurs que notre distingué collaborateur, M. H. Pellet, membre du Syndicat central des chimistes de France, vient d'être nommé, par le gouvernement portugais, *Commandeur de l'Ordre de Notre-Dame de la Conception de Villa-Vicosa.* Nous lui adressons nos bien vives félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne, L. BARNÉOUD & Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage des matières tartreuses ; méthode de la cristallisation et température,

Par M. P. Carles.

C'est Chancel, de Montpellier, qui est, dit-on, l'auteur de la méthode d'essai des matières tartreuses par la cristallisation à la casserole. Chancel était un chimiste-analyste émérite, qui connaissait bien l'action de la température sur les solutions ; aussi, peut-on affirmer que, lorsqu'il a proposé ce procédé, c'était avec l'intention de ne le faire appliquer qu'à la température de 15 degrés. Cela veut dire qu'au bout de douze heures de cristallisation, la solution tartreuse bouillante de la casserole doit s'être refroidie à 15 degrés. Nous allons voir que la tolérance en deçà ou au-delà est assez restreinte.

A ces 15 degrés, en effet, si l'eau n'est pas calcaire — ce qui constituerait une autre cause d'erreur —, le litre de liquide constitué par les eaux-mères des cristaux et les eaux de lavage retient en solution 5 gr. de bitartrate de potasse. Voilà pourquoi, en opérant sur 50 gr. de matière et 1 litre d'eau, quand on veut avoir le rendement p. 100, on commence par multiplier par 2 le poids des cristaux obtenus, et l'on ajoute ensuite 10. Ce 10 représente deux fois les 5 gr. du litre d'eaux-mères.

Avec l'eau de pluie ou une eau non calcaire, la méthode de la cristallisation donne, non la vérité, mais des indications généralement assez constantes, à 15 degrés, pour servir de base à des négociations de matières tartreuses de moyenne importance. Cette constance relative est vraie pour la température que nous venons d'indiquer. Elle a été choisie, parce qu'elle est la moyenne de nos climats au printemps et en automne. Mais n'oublions pas qu'elle cesse d'être vraie en été, aussi bien qu'en hiver. En voici les motifs :

Dès que, pour une cause quelconque, la température s'élève au-dessus de 15 degrés, le bitartrate devient plus soluble dans l'eau. Le poids des cristaux recueillis est alors moindre et il en reste davantage en solution. Tout cela s'accentue d'autant plus que la chaleur est plus élevée. Les nombres suivants l'indiquent :

à 15 degrés,	1 lit.	d'eau	dissout	5 gr.	de bitartrate de potasse
20	—	—	—	5.70	—
25	—	—	—	7.35	—
30	—	—	—	9.00	—

De telle sorte que, avec 50 gr. d'une même matière tartreuse et 1 litre de même eau, on obtient, par exemple, à 25 degrés, 2 gr. 35 de cristaux de moins, et il en reste en solution 2 gr. 35 de plus.

En hiver, c'est l'inverse. Dès que la température baisse au-dessous de 15 degrés, le bitartrate devient moins soluble, si bien que, dans un essai fait avec des matières similaires, le poids des cristaux recueillis augmente et la quantité de bitartrate restée en solution diminue :

Deuxième exemple :

à 15 degrés,	1 litre	d'eau dissout	5 gr.	de bitartrate de potasse	
10	—	—	—	4.00	—
5	—	—	—	3.60	—
0	—	—	—	3.20	—

Par conséquent, 50 gr. d'une même matière tartreuse fourniront en cristaux 1 gr. de plus à la température de 10 degrés, 1 gr. 40 de plus à 5 degrés, et il restera en solution dans les eaux-mères ces mêmes quantités en moins.

Or, comme on compte toujours 10 (soit 5 × 2) comme partie restée dans les eaux pour 100 gr. de matière première, il s'ensuit que, pendant l'été, les rendements réels ou vrais se trouvent diminués et que, pendant l'hiver, ils se trouvent majorés.

Pour remédier à cet état de choses, il y a deux moyens :

Le premier, le plus simple, consiste à mettre les casseroles de cristallisation dans une cave profonde où la température est généralement constante. Mais, redisons-le, cette précaution ne sera efficace qu'autant que le thermomètre marquera, dans cette cave, 15 degrés. On devra aussi ne faire les lavages qu'avec de l'eau à 15 degrés environ.

Le deuxième moyen consiste à prendre la température du liquide de la casserole au moment des lavages et à faire les corrections afférentes 1° à la quantité de bitartrate restée en solution ; 2° à la quantité de cristaux obtenus.

Exemple : pour 50 gr. d'une même matière tartreuse, 1 litre eau, douze heures de cristallisation :

	Cristaux obtenus	Cristaux des eaux-mères	Rendement p. 100	
	—	—	—	
à 15 degrés	17	5	(17×2) + (5×2) 34 + 10	= 44
à 25 —	14,50	7,35	(14,50×2) + (7,35×2) 29 + 14,70	= 43,70
à 5 —	18.50	3,50	(18.50×2) + (3,50×2) 37 + 7	= 44

Tandis qu'en opérant sans aucune correction, on aurait eu :

$$\left.\begin{array}{l} 1^o\ 17 \times 2 = 34 + 10 = 44 \\ 2^o\ 14{,}50 \times 2 = 29 + 10 = 39 \\ 3^o\ 18{,}50 \times 2 = 37 + 10 = 47 \end{array}\right\} \text{p. } 100$$

Nous savons qu'il n'est pas d'usage de faire ces corrections, et c'est à cause de cela que nous ne les faisons nous-même que lorsqu'on les réclame ; mais l'équité voudrait qu'elles fussent toujours demandées et toujours faites.

Tels sont les motifs pour lesquels on ne veut acheter, à l'étranger, les gros lots de matière tartreuse que, d'après les résultats des méthodes Klein ou Techermacher ou *actual test*, quand on ne vise, dans les matières tartreuses, que le bitartrate de potasse pur, ou d'après les méthodes Goldenberg, Carles, quand ces matières sont riches en tartrate de chaux et qu'on s'intéresse uniquement à l'*acide tartrique total*.

Voilà pourquoi aussi, le 1er février, par la température de 5 degrés qui régnait dans la plupart des laboratoires français, on a trouvé qu'un même échantillon fournissait 4 p. 100 de cristaux de plus que le 7 février, alors que le vent du sud avait fait brusquement monter la température à 15 degrés.

En juillet et août, il arrive souvent qu'avant et après un orage, il y a des écarts beaucoup plus grands. Ces écarts sont fréquents entre l'Espagne, l'Italie, l'Algérie et la France, et, plus encore, entre ces pays et l'Allemagne, l'Angleterre, la Russie, les Etats-Unis. Ce sont, pour les transactions commerciales en matière tartreuse, de vrais casse-cou, qui disparaîtraient si l'on faisait les corrections indiquées plus haut. Quoique la méthode de la casserolle soit appelée à disparaître pour les grands marchés, ses partisans pourraient ainsi conserver ce procédé un peu plus longtemps.

Sur le dosage de l'acide phosphorique des phosphates,

Par M. J.-A. Muller.

La fixation du titre de la liqueur d'urane servant à doser volumétriquement l'acide phosphorique des phosphates se fait souvent à l'aide d'une solution titrée de phosphate de sodium cristallisé. La facilité avec laquelle ce sel perd de l'eau ne permet pas d'obtenir ainsi une grande précision. Le sel de phosphore cristallisé ($PhO^4HNaAzH^4,4H^2O$) est beaucoup plus stable sous ce rapport ; ce sel, pulvérisé et étalé en couche mince dans une cap-

sule, n'a perdu que 0,15 p. 100 de son poids, dans l'espace de 4 heures, à 18 degrés, dans l'air dont le degré hygrométrique était égal à 0,5, alors que, dans les mêmes conditions, le phosphate de sodium cristallisé en a perdu 2,40 p 100. Même sur l'anhydride phosphorique, le sel de phosphore cristallisé ne subit qu'une faible perte de poids (1,68 p. 100 après 24 heures) à la température ordinaire, tandis que le phosphate de soude cristallisé finit, dans ce cas, par se déshydrater complètement ou à très peu près.

Cependant, le sel de phosphore est loin d'avoir la stabilité du phosphate dicalcique cristallisé [$(PhO^4)^2Ca^2H^2,4H^2O$], qui, à l'air libre et dans les conditions précédentes, ou bien sur l'anhydride phosphorique, ne varie pas de poids à la température ordinaire; aussi, peut-on recommander une solution nitrique de ce phosphate — dont on a préalablement déterminé la richesse en acide phosphorique — pour fixer le titre de la liqueur d'urane devant servir à titrer les phosphates commerciaux.

Pour préparer le phosphate dicalcique cristallisé, on ajoute peu à peu une solution étendue et froide de phosphate disodique à une solution étendue de chlorure de calcium pur, jusqu'à précipitation presque complète de ce métal. Le précipité, gélatineux au moment de sa formation, ne tarde pas à devenir cristallin ; il est très facile à laver complètement. Quand il est lavé, on le jette sur des assiettes plates, et on le sèche à l'étuve, à une température d'environ 70 degrés. Théoriquement, le sel ainsi obtenu devrait contenir 41,27 p. 100 d'acide phosphorique. Le dosage de ce composé à l'état de pyrophosphate magnésien, après précipitation à l'état de phosphomolybdate et de phosphate ammoniaco-magnésien, m'a donné 41,45 et 41,38 p. 100 d'acide phosphorique. En y dosant cet acide à l'aide de la liqueur citro-magnésienne, j'en ai trouvé 41,55 et 41,29 p. 100.

Au sujet de ce dernier mode de dosage, il y a lieu de faire une remarque importante : le premier précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, obtenu en ajoutant de la liqueur citro-magnésienne, puis un excès d'ammoniaque, à la solution nitrique du phosphate, contient une petite quantité de calcium. Pour le séparer, on redissout dans l'acide nitrique le précipité, séparé de son eau-mère ; on ajoute un peu de liqueur citro-magnésienne et de chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque ; 12 heures après, on filtre et on lave le précipité à l'eau ammoniacale, etc. Il est bon de faire ce dernier traitement dans la capsule en platine qui doit servir à calciner le phosphate ammoniaco-magnésien.

D'ailleurs, il y a lieu de remarquer également que le précipité obtenu en ajoutant de la mixture magnésienne à une solution ammoniacale de phosphomolybdate contient ou peut renfermer un peu de molybdène, qu'on sépare en redissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique et en reprécipitant par l'ammoniaque en présence d'un peu de mixture magnésienne.

Recherche des alcaloïdes par voie microchimique,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

J'ai reçu, dans ces derniers temps, diverses demandes relatives à mes précédentes recherches sur ce sujet (1) ; aussi, je crois bon de faire savoir que je considère, d'une façon générale, cette méthode de caractérisation comme détestable.

Plusieurs fois j'ai repris cette étude, désireux d'arriver à une solution me permettant d'indiquer des réactifs donnant une plus grande sensibilité que ceux d'usage habituel dans les recherches toxicologiques ; les résultats obtenus ne m'ont pas paru mériter d'être publiés.

J'ai bien trouvé quelques réactions, parmi lesquelles je citerai la précipitation de la strychnine à l'état de séléniate, mais ces réactions, bonnes lorsqu'on s'adresse, comme je l'ai fait, à des solutions pures préparées au laboratoire, perdent toute leur valeur dans les recherches toxicologiques.

On a prétendu que le précipité donné par l'iodure de mercure ioduré, et qui est soluble dans l'alcool, cristallisait de cette solution sous une forme nette, apte à donner d'utiles indications ; il n'en est rien, et ce réactif général est, comme les autres, sans valeur au point de vue microchimique.

Les alcaloïdes du groupe de la strychnine donnent bien, dans quelques cas, des cristallisations en prismes plats biseautés en fer de lance, mais ce sont là des indications trop facilement influencées par les conditions de la précipitation.

Dans les végétaux, je conseille simplement la coloration des coupes avec les réactifs déjà connus.

Je rappelle, enfin, que les sels des alcaloïdes (chlorures, sulfates, etc.) donnent des formes cristallines caractéristiques dans certaines conditions ; mais on ne peut établir aucune comparaison entre la sensibilité des réactions et celles qu'on utilise dans les recherches toxicologiques.

En un mot, je rejette encore aujourd'hui totalement la caractérisation microchimique des alcaloïdes.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, pages 206 et 288.

Sur les réactions microchimiques du magnésium ; sa caractérisation à l'état de mellate ammoniaco-magnésien,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot,

Ingénieur-chimiste aux Laboratoires de recherches scientifiques et industrielles de M. Georges Jacquemin.

Depuis que les méthodes d'analyse microchimique se sont introduites, chez nous, dans l'enseignement universitaire — cette introduction est de date toute récente —, quelques critiques et des modifications plus ou moins justifiées ont été adressées à quelques-unes des réactions les plus importantes. C'est ainsi qu'on a dit que la précipitation du magnésium par les réactions que j'ai indiquées dans mon ouvrage ne donnait pas de bons résultats.

Dans la note que j'ai publiée dans ce Recueil (1), j'ai montré que cette assertion est erronée. J'ai tenu cependant à m'assurer, par une étude minutieuse, que la précipitation du magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, *en présence d'ammoniaque libre*, conduisait bien à une méthode supérieure en sensibilité et en précision à celle qu'on lui avait opposée.

Cette étude m'a conduit à établir deux réactifs microchimiques pour la recherche du magnésium à l'état de phosphate et à la connaissance d'une réaction nouvelle, très belle, caractéristique, elle aussi, mais moins sensible ; c'est la précipitation à l'état de *mellate ammoniaco-magnésien*.

Phosphate ammoniaco-magnésien. — *Caractères microchimiques.* — Le phosphate ammoniaco-magnésien, précipité en dehors de la présence d'ammoniaque libre, cristallise en volumineux cristaux, très nets et très bien définis, mais la réaction ainsi modifiée a perdu la plus grande partie de sa sensibilité ; elle est, en outre, sans aucune valeur en présence de certaines bases étrangères que l'ammoniaque a l'avantage d'éliminer.

J'ai montré que, si l'on précipite le magnésium en liqueur suffisamment étendue, c'est-à-dire dans les conditions normales de la technique microchimique, en présence de chlorure ammonique et d'ammoniaque libre, le précipité qui se forme est très nettement cristallisé ; en outre, à l'ébullition, il ne se précipite pas de magnésie comme on l'a prétendu.

J'ai reconnu que, pour avoir à la fois le maximum de sensibilité et le maximum de certitude, et en même temps une réaction

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1902*, p. 10.

donnant des cristaux volumineux et bien formés dans la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien, il convient d'utiliser l'un des deux réactifs précipitants suivants :

A	Sel de phosphore................	1	gramme
	Chlorure ammonique...........	4	—
	Acide citrique..................	2	—
	Ammoniaque..................	6	—
	Eau..........................	250	—
B	Sel de phosphore................	1	gramme
	Chlorure ammonique...........	4	—
	Acide citrique..................	4	—
	Ammoniaque..................	10	—
	Eau..........................	250	—

Précipité par le réactif A, le phosphate ammoniaco-magnésien se présente sous forme de prismes portant des troncatures sur les arêtes. Avec le réactif B, le phosphate ammoniaco magnésien cristallise sous forme de trapèzes ou d'octaèdres.

Avec ces deux réactifs, on ne pourra plus objecter que le précipité n'est pas cristallisé, car, même si l'on méconnaît les principes les plus élémentaires de l'analyse microchimique, c'est-à-dire si l'on opère avec des solutions concentrées, le précipité conserve sa forme cristalline.

En outre, précipité par ces réactifs, le phosphate ammoniaco-magnésien est totalement insoluble ; on a donc le maximum de sensibilité.

Mellate ammoniaco-magnésien. — Etudiant récemment un procédé de séparation de l'acide mellique $C^6(COOH)^6$ dans un mélange industriel, j'ai eu l'occasion d'étudier, au point de vue microchimique, un précipité cristallin obtenu en présence de cet acide et d'un mélange de sels ammoniacaux et magnésiens et constitué par du mellate ammoniaco-magnésien :

$$C^6 \left\langle \begin{array}{l} COO\ AzH^4 \\ \left.\begin{array}{l} COO \\ COO \end{array}\right\rangle Mg \\ \left.\begin{array}{l} COO \\ COO \end{array}\right\rangle Mg \\ COO\ AzH^4 \end{array} \right.$$

Ce composé se présente sous forme de grands prismes brillants et vitreux, d'une grande netteté et très volumineux.

Pour appliquer ce précipité à la recherche du magnésium, il convient d'employer, comme réactif précipitant, le mellate d'ammonium, et l'on traite la liqueur magnésienne soit directement,

soit après addition d'ammoniaque, suivant les règles de la technique microchimique.

Par évaporation, on obtient avec une grande facilité le mellate ammoniaco-magnésien, dont les cristallisations forment un mélange de très gros prismes à modifications sur les arêtes analogues à d'énormes bacilles ou de prismes longs et déliés ; l'ensemble de la préparation ressemble beaucoup au précipité microchimique de l'azotite double de potassium et de palladium que j'ai fait connaître il y a quelques années.

(Malzéville, 20 mars 1902).

De l'emploi du nitrate acide de mercure dans l'analyse des liquides sucrés,

Par MM. G. Patein et E. Dufau.

L'analyse des liquides sucrés présente un certain nombre de difficultés, parmi lesquelles il convient de faire une large part à l'élimination des substances qui accompagnent le sucre à caractériser ou à doser, lorsque ces substances sont douées d'un pouvoir rotatoire, lorsqu'elles réduisent la liqueur de Fehling, la décolorent ou en modifient la coloration. Longtemps on a recommandé la décoloration ou défécation du liquide à analyser à l'aide du *sous-acétate de plomb* et la précipitation de l'excès de plomb par le sulfate ou le carbonate de soude ; mais, depuis qu'on s'est aperçu que ce procédé peut entraîner une perte de sucre, on a recours à l'*acétate neutre de plomb*, et l'on emploie généralement la *solution de Courtonne*. Ce dernier réactif, ainsi que nous l'avons montré, M. Dufau et moi (1), excellent dans beaucoup de cas, est lui-même incapable de précipiter certains composés azotés qui se rencontrent souvent dans les liquides à examiner, et que le *nitrate acide de mercure* parvient seul à éliminer. Si bien accueilli que fut ce sel mercuriel, il n'a pas réuni l'unanimité des suffrages ; MM. Lépine et Boulud l'ont proscrit, ainsi qu'en témoigne une phrase (2) que nous avons rencontrée dans différents journaux (*Revue de médecine*, 1901, p. 633 ; *Lyon médical* du 16 juin 1901), où ils ont publié leurs travaux, ainsi que dans le *Bulletin des sciences pharmacologiques*, 1901, page 399,

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 44.

(2) « *M. Patein*, lit-on, *a proposé de déféquer avec le nitrate acide de* « *mercure l'urine qui sert à l'examen polarimétrique. Mais il résulte des* « *recherches spéciales de l'un de nous (Boulud) que l'emploi du nitrate* « *acide de mercure est absolument à rejeter, ce sel détruisant une partie* « *du sucre.* »

où l'un d'eux en fait l'analyse et la critique. On sait depuis longtemps que les sels mercuriques peuvent oxyder les sucres, et les procédés de dosage de Knapp, Pillitz, Sachsse sont bien connus, mais il faut, pour cela, le concours de la *chaleur* et des *alcalis ;* le *temps* et les *rayons solaires* agissent de la même façon. Aussi, avions-nous eu bien soin de spécifier qu'il ne faut ajouter que la quantité de soude strictement nécessaire pour obtenir la neutralisation du sel mercuriel. On verra, du reste, dans ce qui va suivre, comment se comportent réellement les sucres dissous dans l'eau en présence du nitrate mercurique ; nous n'avons employé, pour ces expériences, que des produits chimiquement purs, que nous devons à l'obligeance de M. Bourquelot, dont la compétence en ces questions est bien connue.

Nous avons, d'abord, constaté que, si l'on fait une solution très étendue de *glucose* (à 0 gr. 20 par litre, par exemple), en employant le nitrate acide de mercure, avec les précautions que nous indiquons, on caractérise, à l'aide de la liqueur de Fehling, la présence du sucre aussi nettement que dans la solution non additionnée de réactif mercuriel ; l'emploi de celui-ci est donc parfaitement justifié pour les solutions sucrées très étendues. Si, d'autre part, le sucre est *oxydé*, on doit retrouver une quantité équivalente de sel mercuriel *réduit*. Pour rechercher celui-ci, nous avons fait les essais suivants, qui ont porté sur les différents sucres : 1 gr. du sucre était dissous dans 50 cc. d'eau ; on ajoutait 10 cc. de la solution de nitrate mercurique dont nous donnons plus loin la formule, puis de la *soude* goutte à goutte, jusqu'à cessation de la réaction acide ; on filtrait, et, après filtration, on constatait que le liquide filtré, qui se conservait parfaitement limpide, ne donnait pas de précipité par l'acide chlorhydrique ; il ne contenait donc pas trace de *sel mercureux ;* quant au précipité retenu sur le filtre, on le recueillait et on le dissolvait dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique ; la dissolution n'était pas parfaite, mais le résidu, qui était constitué par du *chlorure mercureux*, était très faible ; recueilli, lavé et séché, son poids a varié de 2 à 5 centigr. Une liqueur témoin, ne contenant pas de sucre et traitée de même que la solution sucrée, donnait également un résidu de chlorure mercureux de 2 à 4 centigr. Il est donc permis d'affirmer que l'action *oxydante* du nitrate acide de mercure sur les *sucres réducteurs* ne se manifeste pas d'une manière sensible, si l'on se conforme à nos indications. Nous avons vérifié de même que le nitrate mercurique, *même s'il n'est pas neutralisé, n'intervertit pas les sucres hydrolysables et ne*

modifie le pouvoir rotatoire d'aucun des sucres que nous avons eus entre les mains.

Cela posé, nous allons donner les détails les plus complets sur le mode opératoire que nous avons suivi.

1° **Préparation du réactif mercurique.** — On peut s'en tenir à la formule que nous avons primitivement donnée et à l'emploi du *nitrate acide* du Codex, mais celui-ci renferme, entre autres impuretés, du nitrate *mercureux*, et, pour obtenir une solution exempte de ce corps, nous préférons, aujourd'hui, opérer de la façon suivante : on prend 220 gr. d'*oxyde jaune de mercure*, qu'on additionne de 300 à 400 gr. d'eau et de la quantité d'acide azotique exactement nécessaire pour le dissoudre ; on ajoute quelques gouttes de *lessive de soude*, jusqu'à l'apparition d'un précipité jaunâtre ; on complète le volume d'un litre, et l'on filtre. Cette solution ne renferme pas d'excès d'acide azotique ; la quantité de sel mercureux qu'on y peut trouver est négligeable.

2° **Solution de soude.** — On se sert de *lessive des savonniers* additionnée de trois fois son volume d'eau ; on laisse le liquide dans un verre ; l'acide carbonique de l'air ne nuit en rien à ses qualités.

3° **Mode opératoire.** — Nous décrirons, à titre d'exemple, un de nos dosages de glucose. Il s'agit d'une solution contenant 4 gr. 50 de glucose pur et anhydre par 100 cc. On en mesure successivement 20 cc. dans deux éprouvettes jaugées de 50 cc. ; dans l'une, on complète ce volume avec de l'eau ; dans l'autre, on ajoute 10 cc. de réactif mercurique et une dizaine de cc. d'eau ; on agite ; puis on verse, à l'aide d'une burette graduée, *goutte à goutte et en agitant vivement avec une baguette de verre,* la solution de soude, en ayant soin de s'arrêter toutes les 5 à 6 gouttes, pour laisser le précipité se déposer ; si la lessive n'est pas carbonatée, ce précipité est d'abord blanc, puis jaunâtre, et se fonce de plus en plus ; si, au contraire, elle est fortement carbonatée, le précipité est beaucoup plus brun. Quoiqu'il en soit, on continue de verser la liqueur sodique *jusqu'à ce qu'une goutte du liquide éclairci ne rougisse plus du tout le papier de tournesol bleu ;* on complète alors le volume de 50 cc. avec de l'eau ; on agite et l'on filtre. Si l'opération a été bien conduite, le liquide est *sensiblement neutre* ou *à peine alcalin* ; il est et demeure d'une limpidité parfaite ; il ne précipite ni par l'acide chlorhydrique ni par l'addition d'une goutte de solution sodique. Quant au précipité d'oxyde mercurique, il doit se dissoudre presque intégrale-

ment dans l'acide chlorhydrique étendu ; le résidu de chlorure mercureux insoluble a été de 3 centigr. En examinant au saccharimètre nos deux solutions, nous trouvons, pour celle qui a été simplement étendue d'eau, 8°7, soit 17 gr. 92 de glucose par litre, et, pour celle qui a été traitée par le nitrate mercurique, 8°6, soit 17 gr. 71 de glucose par litre ; le titre réel est de 18 gr.

4° **Dosage volumétrique.** — Si l'on veut doser, à l'aide de la liqueur de Fehling, le glucose dans la solution précédente traitée par le nitrate mercurique, on obtient un résultat trop faible. Cela résulte-t-il d'une destruction du sucre ? Nullement. Cela provient de ce que la solution sucrée retient toujours du sel mercurique en dissolution, et, lorsqu'on la verse dans la liqueur de Fehling bouillante, le sucre est oxydé à la fois par celle-ci et par le sel mercurique, ainsi que le prouve la couleur noire que prend l'oxyde cuivreux. Il faut donc commencer par éliminer le mercure, et cette précaution *est également indispensable dans les procédés qui consistent à peser l'oxyde de cuivre ou le cuivre réduit* et dans lesquels on emploie un sel de mercure comme agent de défécation. C'est à cause de la présence constante du mercure en solution que nous avons recommandé, pour l'examen polarimétrique, l'usage de tubes garnis de verre intérieurement, ou la précipitation du mercure par l'*hypophosphite de soude*, selon le procédé Maquenne. L'hypophosphite de soude, en solution alcaline et à l'ébullition, décolorant en partie la liqueur de Fehling, semblait ne pouvoir être utilisé dans les dosages volumétriques ; nous en obtenons cependant les résultats les plus satisfaisants en opérant de la façon suivante : à 50 cc. de la solution sucrée et déféquée à l'aide du nitrate mercurique, on ajoute 2 gouttes d'acide chlorhydrique, puis 8 centigr. d'hypophosphite de soude et l'on porte pendant quelque temps à 60-70 degrés ; on voit, d'abord, la liqueur se troubler, puis il se forme un précipité qui s'agglomère ou devient granuleux et nage au milieu d'un liquide limpide ; on laisse refroidir et l'on filtre ; le liquide filtré est absolument privé de mercure et ne renferme plus que quelques milligr. d'hypophosphite, qui n'exercent aucune influence sur le dosage. L'action de la chaleur est assez faible et assez courte pour ne pas changer le volume de la solution et pour ne produire aucune hydrolyse sur le sucre, *excepté pour le saccharose.* Pour effectuer le dosage à la liqueur de Fehling, on neutralise l'acide chlorhydrique, et l'on étend la solution de manière à la ramener à une teneur d'environ 5 gr. de sucre par litre. Nous avons trouvé, avec la solution expérimentée, que, pour décolorer

10 cc. de liqueur de Fehling, il fallait, après dilution, 7 cc. 7 de la solution de glucose simple et 7 cc. 9 de la solution traitée par le nitrate mercurique.

Le tableau suivant montre les résultats que nous avons obtenus avec les différents sucres ; nos expériences ont été bien plus nombreuses que celles qui sont relatées ci-dessous :

		Solution dans l'eau pure	Solution déféquée au nitrate de mercure	Solution additionnée de peptone, puis déféquée au nitrate	Solution déféquée traitée par l'hypophosphite
Saccharose ..	Polarimètre.	11° 4 8° 6	11° 3 8° 6	11° 3 8° 5	(hydrolyse) id.
	Fehling.....	»	»	»	»
Lactose......	Polarimètre.	11° 5 9° 4	11° 5 9° 3	11° 5 9° 3	11° 5 9° 3
	Fehling.....	11cc. 8 7cc. 8	» »	» »	12cc. » 7cc. 9
Maltose......	Polarimètre.	9° 5 9° 4 4° 8	9° 4 9° 3 4° 7	» » »	9° 4 9° 3 4° 7
	Fehling.....	17cc. 8 9cc. 6	» »	» »	18cc. 2 9cc. 8
Glucose......	Polarimètre	8° 4 8° 8 4° 1	8° 3 8° 7 4° 1	8° 3 8° 7 4° 1	8° 3 » »
	Fehling	9cc. » 6cc. 1	» »	» »	9cc. 1 6cc. 2
Lévulose	Polarimètre.	— 7° 5 — 6° 4	— 7° 5 — 6° 3	» »	— 7° 5 — 6° 3
	Fehling.....	10cc. 3 8cc. 8	» »	» »	10cc. 4 8cc. 9
Arabinose ...	Polarimètre.	7° 5 7° 5	7° 5 7° 4	» »	» 7° 4
	Fehling.....	11cc. 3 11cc. 4	» »	» »	11cc. 4 11cc. 6

On voit que les différences causées par le nitrate acide de mercure ne sont pas considérables ; le *glucose* paraît le sucre le plus sensible, et la neutralisation par la soude doit être faite avec les plus grandes précautions ; le *lévulose*, le *maltose* et le *lactose* sont beaucoup moins sensibles. Le traitement des solutions sucrées par le nitrate acide de mercure n'est donc pas à rejeter ; dans une prochaine note, nous montrerons qu'il s'impose dans certains cas.

A propos du dosage polarimétrique du lactose.

Après avoir lu l'article publié par le Dr Peytoureau dans le numéro de mars de ce Recueil, M. le professeur Denigès nous a adressé la lettre suivante, que nous nous empressons de publier.

« Bordeaux le 20 mars 1902.

« Monsieur le Directeur et cher Confrère,

« Je lis, dans le numéro du 15 mars des *Annales de chimie analytique*, un article de M. le Dr Peytoureau, de Bordeaux, dans lequel il relève une erreur de calcul qui s'est glissée dans mon *Précis de chimie analytique*, au sujet du dosage polarimétrique du lactose.

« Je regrette vivement que M. Peytoureau n'ait pas cru devoir s'adresser à moi avant la publication de son article, car j'aurais pu l'informer que j'ai moi-même fait la rectification nécessaire, il y a deux ans, dans le *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* (année 1900, p. 148.)

« Je vous serai obligé, Monsieur le Directeur et cher confrère, de vouloir bien en informer vos lecteurs.

« Votre bien cordialement dévoué. »

G. Denigès.

Monographie des textiles imitant la soie ; la soie artificielle ; sa recherche dans les tissus,

Par M. Duyk.

(*Suite et fin*) (1)

Analyse des tissus formés de soie artificielle. — La soie artificielle entre aussi bien dans la composition des pièces d'étoffes façonnées et damassées que dans celle des rubans, des tresses et des passementeries. On la rencontre aussi mélangée de soie naturelle, de lin, de laine, etc.

Lorsqu'ils sont formés uniquement de soie cellulosique, ces tissus offrent un aspect particulier, que les connaisseurs n'ont pas grand'peine à distinguer de ceux formés de soie naturelle. Cependant, lorsqu'on a affaire à des tissus très colorés, teints en noir, l'identification du textile devient moins aisée.

Pour y arriver avec certitude,on procède,d'abord,à l'effilochage des divers fils de chaîne et de trame, puis à leur blanchiment. Pour déteindre la fibre, il faut la passer dans des réactifs décolorants qui la détériorent le moins possible : on a proposé de l'exposer sous une cloche à l'action du gaz chlore, mais, outre que le procédé est long, il est pénible, car il expose l'opérateur à respirer des vapeurs délétères L'eau de chlore seule est souvent sans effet sur les tissus fortement colorés en noir.

J'ai remarqué que, bien souvent, un traitement de la fibre au moyen d'une lessive de soude caustique à 5 p. 100, additionnée

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902,* p. 81.

ou non, suivant le cas, de quelques gouttes d'hypochlorite de soude, et suivi d'un lavage acide, était avantageux. L'opération se fait *à froid* ou à une très douce chaleur.

On lave la fibre ainsi traitée ; on la plonge dans un acide convenablement choisi, plus ou moins étendu et à froid (l'acide chlorhydrique au dixième convient très bien) ; on lave de nouveau à l'eau pure ; on essore les brindilles entre deux doubles de papier buvard, puis on les dessèche à une très douce chaleur. La fibre obtenue, exempte de tout apprêt et de matières colorantes, est blanche ou plus ou moins colorée en brun. On la soumet aux essais préliminaires suivants :

Combustion. — Ils brûleront plus ou moins facilement, sans dégager d'odeur autre que celle que donne le coton soumis au même traitement ; la cendre sera plus ou moins blanche, et son abondance sera en rapport avec la quantité de substance minérale que contient la fibre.

La soie naturelle, la soie à la gélatine et la laine brûlent difficilement et dégagent l'odeur caractéristique des matières albuminoïdes, celle de la corne brûlée, laissant souvent un charbon noirâtre, s'agglutinant en boule, difficilement incinérable.

Action de la soude à 2 p. 100. — Lorsqu'on soumet la soie artificielle à l'action d'une lessive de soude à 2 p. 100 bouillante, elle est à peine attaquée, comme du reste les fibres végétales naturelles, tandis que les fibres d'origine animale (soie, laine, poils) se dissolvent plus ou moins rapidement.

Action de la soude concentrée. — Soumise à l'action de lessives plus concentrées, la soie cellulosique s'altère profondément ; lorsqu'on en introduit quelques filaments dans une lessive ayant une densité de 1,33, ils paraissent se gonfler ; puis, vient-on à étendre le liquide d'eau, ils disparaissent bientôt en formant une masse gélatineuse.

Action de l'acide nitrique. — L'acide nitrique plus ou moins concentré colore, comme on sait, les fibres animales en jaune, par suite de la formation d'acide xanthoprotéique ; la soie cellulosique, le coton et les autres fibres végétales ne sont guère influencés par le réactif ; la soie artificielle se désagrège cependant et souvent tombe en poussière.

Action du réactif de Millon. — On plonge quelques brindilles du tissu décoloré dans un peu de réactif de Millon porté à l'ébullition ; la soie artificielle ne change pas ; la soie naturelle se colore en rouge foncé, la laine en jaune rougeâtre.

Réaction de la pyroxyline. — Dans les *Notes explicatives du tableau des droits du tarif des douanes de France*, on trouve décrit

le procédé suivant, qui a pour objet de reconnaître la soie artificielle des autres textiles, et notamment de la soie naturelle :

« On prélève un petit échantillon de l'étoffe ou du fil à analyser.

« Après l'avoir débarrassé de l'apprêt qu'il peut contenir et l'avoir séché, on en plonge une partie dans un mélange d'acide sulfurique (D = 1,835) et d'acide nitrique (D = 1,50), dans la proportion de 2 parties en volume d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique. La température du mélange doit être environ de 25 degrés. On laisse ce morceau une heure dans le mélange ; la soie naturelle se dissout (on sait que cette dernière est soluble dans l'acide nitrique monohydraté), tandis que la soie artificielle se nitre pour former de la nitrocellulose. On retire alors les fils nitrés, qu'on lave à grande eau, pour les débarrasser de l'acide, et on les sèche avec précaution. Après séchage, on prend une partie de ces fils nitrés, et l'on s'assure qu'on est en présence de nitrocellulose en les dissolvant dans quelques gouttes d'acétone, de manière à former un collodion ; une autre partie, au contact d'une flamme, doit brûler avec explosion, ne laissant qu'un résidu insignifiant. »

A notre avis, ce procédé n'est pas très recommandable, et, s'il permet de séparer la soie naturelle, qui se dissout dans le mélange nitro-sulfurique, de la soie artificielle, cellulosique, il ne permet de distinguer ni celle-ci d'autres fibres d'origine végétale qui se nitrent également, ni la soie naturelle des soies artificielles, de quelque origine qu'elles proviennent, et des fibres végétales naturelles, dont la texture particulière se trouve profondément modifiée, ce qui les rend impropres à tout examen ultérieur.

Action de l'ammoniure de nickel. — Pour éviter cet inconvénient, je préconise, comme très avantageux, d'utiliser la propriété que possède l'*ammoniure de nickel* de *dissoudre entièrement et à froid la fibre de soie naturelle* et de laisser *inaltérées* les autres fibres animales ou végétales, ainsi que la soie artificielle. On fait usage d'un réactif préparé en dissolvant dans l'ammoniaque caustique du carbonate de nickel pur (1 partie de carbonate de nickel, 6 parties d'ammoniaque ; après dissolution, on ajoute 6 parties d'eau distillée). On plonge un morceau du tissu, débarrassé de son apprêt, dans une quantité suffisante de réactif, et on laisse en contact pendant quelques minutes ; la soie naturelle se dissout ; plus tard, la laine est à son tour légèrement attaquée ; on retire le restant du tissu ; on le lave à grande eau ; on le sèche

et l'on pratique sur lui les différents essais permettant de reconnaître la soie artificielle (1).

Acide sulfurique concentré. — La soie artificielle se dissout dans l'acide sulfurique concentré; la solution sulfurique de la soie au collodion, formule de Chardonnet, donne lieu, lorsqu'on la met au contact d'une goutte de sulfate de diphénylamine, à la production de la coloration bleue caractéristique des nitrates, et cette coloration est d'autant plus intense que la soie a été moins bien dénitrifiée.

Cette réaction de la diphénylamine, proposée par M. Truchot (2) pour identifier la soie artificielle, ne pourra donc s'appliquer qu'à la soie à base de collodion et non aux autres soies cellulosiques dans la préparation desquelles n'intervient pas l'acide nitrique.

En résumé, la soie artificielle cellulosique se comporte, vis-à-vis des réactifs précités, absolument comme de la cellulose pure, dont elle possède les propriétés chimiques. Si l'on parvient chimiquement à la différencier et à la séparer de la soie, de la laine et des textiles d'origine animale, il est plus malaisé de la reconnaître, par les seuls moyens chimiques, au milieu des fibres naturelles végétales avec lesquelles elle se trouve souvent mélangée, puisque lesdites fibres possèdent la même composition intime. Le microscope et les réactions microchimiques pourront facilement vaincre la difficulté.

Examen microscopique. — Sous un grossissement de 100 à 150 diamètres, les fibres de soie artificielle cellulosique apparaissent comme des bâtonnets transparents sans fin, dont la grosseur varie de 20 à 100 microns (le diamètre moyen de la soie naturelle étant égal à 20 microns), assez uniformément lisses, quelquefois accolés deux à deux. Elles ne sont pas munies d'un canal central ni de stries transversales bien marquées, ce qui les distingue de la plupart des fibres naturelles d'origine végétale. Ces caractères apparaissent dans toute leur netteté lorsqu'on examine la préparation à la *lumière polarisée*. Tandis que la soie cellulosique s'irradie alors des plus vives couleurs (3) (comme la soie naturelle, ainsi que beaucoup de fibres végétales, la soie cellulosique est biréfringente), la surface du filament reste lisse et ne paraît point parsemée çà et là, comme chez ces dernières, de *stries*

(1) La propriété que possède l'oxyde de nickel ammoniacal de gonfler la soie a été signalée par Schlossberger (voir *Dictionnaire de Wurtz*, t. II, p. 539).

(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1897*, p. 121.

(3) La soie artificielle à base de gélatine ne jouirait pas de cette propriété.

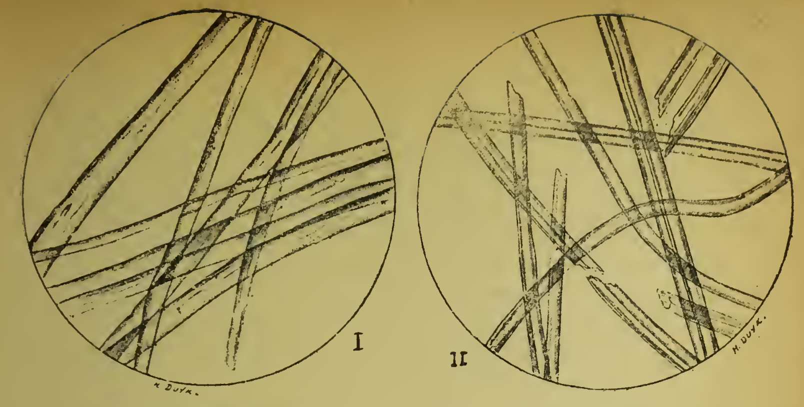


Fig. 1. — Soie artificielle de Chardonnet.
Gross. 145 diamètres.

Fig 2. — Soie artificielle formule Pauly.
Gross. 145 diamètres.

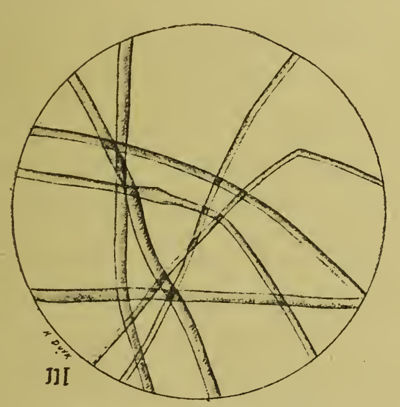


Fig. 3. — Soie du Bombyx.
Gross. 145 diamètres.

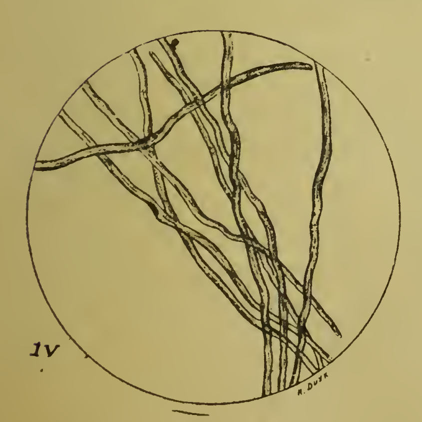


Fig. 4. — Coton mercerisé.
Gross 145 diamètres.

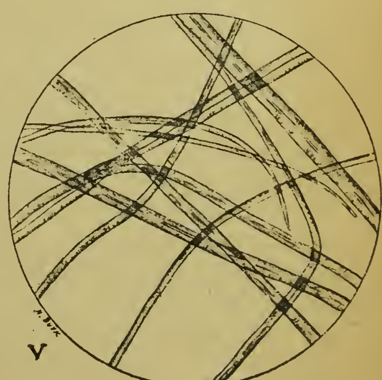


Fig. 5. — Lin.
Gross. 145 diamètres.

caractéristiques, vestiges de l'écrasement dans le végétal des fibres plus ou moins lignifiées les unes contre les autres ou encore des opérations diverses auxquelles on les a soumises pendant leur préparation ; remarquons ici que les fibres de *soie marine* sont finement striées longitudinalement.

Un autre point important à signaler, c'est que les fibres de soie artificielle ne se terminent jamais en *pointe fuselée* ; ce caractère appartient exclusivement aux fibres, poils, etc., organisés.

Un examen attentif des quelques figures ci-contre permettrait de se faire une conviction à cet égard. On a choisi trois espèces de fibres, qui ont certains traits de ressemblance avec la soie cellulosique artificielle, formule de Chardonnet (fig. 1) et formule de Pauly (fig. 2) ; ce sont : la soie naturelle (fig. 3), présentant, comme la soie artificielle, des tubes longs, mais plus déliés, plus souples et sans solution de continuité ; le coton mercerisé (fig. 4), dont on ne reconnaît plus que vaguement l'aspect rubané, mais qui, comme le lin (fig. 5), montre à certains endroits les extrémités de ses fibres pointues et un canal central plus ou moins atténué ; cette dernière fibre se distingue microscopiquement par les stries latérales dont elle est abondamment fournie.

Lorsqu'on fait agir sur la préparation successivement de l'*eau iodée* (1), puis un peu d'*acide sulfurique dilué* (2), la soie artificielle cellulosique se colore en bleu foncé ; la soie naturelle prend la coloration jaune de l'iode ; quant aux fibres naturelles d'origine végétale, elles prennent des colorations variables, depuis le bleu franc (coton, lin, ramie) jusqu'au jaune plus ou moins rougeâtre (jute, coir, callotropis, etc.).

L'*ammoniure de cuivre* est un réactif microchimique précieux. Il dissout presque instantanément la fibre de soie cellulosique, sans au préalable paraître la gonfler, comme cela a lieu pour les fibres végétales. On sait que ces dernières sont constituées par de la cellulose enveloppée d'une cuticule plus ou moins lignifiée ; sous l'influence du réactif, cette cuticule se distend et se déchire aussitôt, par suite de la pression intérieure exercée par la cellulose qui s'hydrate et se dissout.

Le *chlorhydrate d'aniline*, en solution aqueuse à 2 p. 100, ne colore point en jaune ou en brun les filaments de soie artificielle cellulosique ; ce caractère appartient aux fibres naturelles ayant subi un commencement de lignification ; dans ces conditions, la fibre de l'*Asclepias* (soie végétale) se colore en jaune intense.

(1) Iodure de potassium, 1 ; eau, 100 ; iode pur, un excès.
(2) Acide sulfurique pur, 3 ; glycérine, 2 ; eau, 1 en vol.

Analyse quantitative

Si, dans un tissu de soie, on a constaté la présence de la soie artificielle, on parviendra à doser la proportion de chaque textile en usant du procédé suivant, basé sur la propriété que possède l'*ammoniure de nickel* (obtenu en traitant du carbonate de nickel par un excès d'ammoniaque caustique) de dissoudre à froid la soie naturelle et de laisser complètement inattaquée la soie artificielle, de même que les autres textiles d'origine végétale. On plonge dans une quantité suffisante du réactif un morceau pesé du tissu, préalablement débarrassé de son apprêt ; on laisse en contact pendant environ une demi-heure (si la solution bleue d'ammoniure de nickel se décolorait trop rapidement, on en ajouterait une nouvelle quantité) ; on lave à grande eau, puis à l'eau bouillante faiblement acidulée, enfin à l'eau ordinaire; on dessèche à 105degrés et l'on pèse ; on obtient ainsi le poids de la soie cellulosique présente dans le tissu et, partant, celui de la soie naturelle.

Lorsqu'il s'agit d'évaluer la proportion de soie artificielle qui se trouve dans un tissu mixte formé de ce textile, de coton pur ou mercerisé ou autres, il faut recourir à l'*effilochage* et peser séparément les fils bien séparés de chaîne et de trame, déterminés au microscope, examinés de champ ou sur une coupe transversale.

Lorsqu'on se trouve en présence d'un tissu mixte formé de laine ou de poils d'animaux et de soie artificielle, on recourra au procédé classique, qui consiste à faire bouillir, dans une lessive de *soude caustique* à 2 p. 100, un poids connu du tissu débarrassé de son apprêt et durant sept minutes environ ; la laine se dissout complètement, tandis que le textile formé de cellulose demeure inaltéré.

Laboratoire de l'Administration belge
des contributions directes, douanes et accises.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse des glaçures des produits céramiques. — M. DE LUYNES (*Comptes rendus*, 1902, p. 480). — L'auteur préconise l'emploi de la colle forte de Givet, ou de la gélatine, appliquée en couche mince sur la surface de la poterie examinée, légèrement dépolie, puis séchée à l'étuve.

La glaçure se détache alors facilement de la poterie, par dissolution de la colle dans l'eau. L. L.

Destruction des matières organiques pour la recherche du phosphore, de l'arsenic et des métaux toxiques. — M. MEILLÈRE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er février 1902). — Pour la destruction des matières organiques, les chimistes se servent généralement du procédé original d'Orfila. heureusement modifié par Filhol, qui a conseillé d'additionner l'acide nitrique d'une petite quantité d'acide sulfurique, et par M. A. Gautier, qui obtient une destruction presque complète en réglant l'emploi alternatif de ces deux acides.

M. Pouchet emploie avec succès le sulfate acide de potasse ; MM. Villiers et Denigès ont proposé de mettre à profit l'action oxydante du manganèse en présence de l'acide nitrique.

M. Meillère affirme qu'on peut obtenir en deux heures la destruction complète de 250 gr. d'un organe quelconque, en faisant subir aux méthodes de MM. Gautier et Pouchet certaines modifications de détail qui les mettent à la portée de tous les chimistes.

Il prépare, d'abord. un mélange de 100 cc. de SO^4H^2 et 400 cc. de AzO^3H, qu'il introduit dans une allonge cylindrique en verre soufflé, portant des traits de jauge de 50 en 50 cc., munie, à sa partie inférieure, d'un robinet auquel est soudé un tube coudé deux fois, qui permet d'amener la liqueur acide au centre d'une capsule en porcelaine d'une contenance de 3 à 4 litres, dispositif analogue à celui que M. Denigès emploie dans le procédé que nous avons fait connaître (1).

M. Meillère divise 250 gr. d'organe en petits fragments ; il les place dans le fond de la capsule avec 5 gr. de sulfate de potasse et 100 cc. de liqueur acide ; il chauffe la capsule avec précaution, jusqu'à liquéfaction de l'organe ; il règle alors le débit de l'acide, de manière à utiliser 200 cc. de mélange acide en une heure ; d'autre part, le feu est ménagé de façon à éviter une ébullition tumultueuse et à ne pas consommer la liqueur acide en pure perte ; dans ces conditions, la destruction marche rapidement ; on prélève de temps à autre, dans une petite capsule, 1 cc. du liquide, qu'on évapore à siccité ; tant que le produit noircit, il convient de continuer l'écoulement de l'acide ; la destruction terminée, on pousse le feu, afin de séparer la plus grande partie de l'acide, tout en laissant tomber dans la capsule quelques gouttes du mélange contenu dans l'allonge, de manière à opérer constamment en milieu oxydant.

D'un bout à l'autre de l'opération, la matière est en contact avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, comme dans la troisième phase du procédé primitif de M. A. Gautier.

Avec ce procédé, M. Meillère a dosé le phosphore total dans divers produits organiques, tels que lait, graines, tissus orga-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1901*, p. 422.

niques végétaux ou animaux, lécithines, etc. On pourrait l'appliquer à la recherche du plomb, de l'arsenic, du mercure, du cuivre et du zinc.

Recherche des acides gras dans les eaux contaminées. — M. H. CAUSSE (*Comptes rendus*, 1902, p. 481). — L'auteur rappelle qu'il existe, dans certaines eaux, des quantités de fer, de magnésie et de chaux supérieures à la saturation des acides minéraux et dues à la présence de combinaisons organiques provenant de la contamination par les eaux ménagères, industrielles, etc.

Pour isoler les acides gras, l'auteur emploie le procédé suivant :

2 à 5 litres d'eau sont additionnés de 25 cc. par litre d'un mélange à parties égales d'eau de baryte saturée et de chlorure de baryum à 20 p. 100. On bouche la bouteille contenant le mélange ; on agite et l'on abandonne au repos. Le précipité étant bien séparé, on décante et on lave le précipité à l'eau distillée ; la masse cristalline peut être traitée des deux façons suivantes :

1° *Par distillation*. — Le précipité est placé dans un ballon muni d'une tubulure, avec 10 à 15 fois son volume d'eau distillée et SO^4H^2 ou de l'acide phosphorique en excès. On distille dans le vide, et, au moyen d'un tube effilé plongeant dans le liquide, on ménage une entrée d'air suffisante pour maintenir en suspension le précipité et entraîner les vapeurs d'acides gras ; on distille ainsi 1/4 du volume primitif ; on fait rentrer l'air après refroidissement. On fait alors une deuxième distillation, qui suffit, en général, pour entraîner la totalité des acides, ce dont on s'assure en ajoutant au distillatum du sous-acétate de plomb, qui ne doit pas le troubler.

Les eaux pures donnent un distillatum clair ; les eaux impures, un distillatum plus ou moins laiteux.

A une portion du liquide, on ajoute quelques gouttes de sous-acétate de plomb ; les eaux pures se comportent comme l'eau distillée ; les eaux impures donnent un louche accompagné ou non d'un précipité soluble dans un excès de réactif et dans l'acide acétique.

A une autre portion, on ajoute du nitrate mercuroso-mercurique neutre ; les eaux pures ou moyennement contaminées ne donnent rien ; les eaux fortement impures, particulièrement celles souillées par des infiltrations de fosses d'aisances, donnent un précipité blanc caséeux, qui devient cristallin au bout de quelques jours.

Le reste du liquide est épuisé par le chloroforme pur ; le résidu de l'évaporation du chloroforme donne une masse cristallisée, qu'on examine comme il est dit plus loin.

2° *Par transformation en sels sodiques.* — On additionne le précipité barytique de deux fois son volume de carbonate de soude à 20 p. 100, et on le porte au bain-marie bouillant pendant 1 heure, en agitant fréquemment. Après refroidissement, on filtre et l'on traite le résidu par le carbonate de soude à 10 p. 100.

Les liqueurs filtrées sont réunies et fortement acidifiées par SO^4H^2 ; on épuise alors par le chloroforme ; on filtre et l'on évapore le chloroforme ; on reprend le résidu par la quantité juste suffisante de chloroforme, on l'évapore dans un verre de montre taré, qu'on pèse après dessiccation.

On obtient ainsi une masse butyreuse cristalline, très peu odorante, dont le point de fusion varie de 40 à 60 degrés. Au microscope. on distingue un amas d'aiguilles longues et flexibles, groupées en paquets, analogues aux cristallisations de beurre altéré.

En maintenant le verre de montre, pendant quelque temps, à 100 degrés, une partie est volatilisée ; il reste, après refroidissement, une masse blanche, formée de cristaux, où l'on distingue particulièrement des aiguilles prismatiques semblables à celles que donnent les acides gras.

Les acides gras ne sont pas nuisibles par eux-mêmes, mais ils témoignent d'une contamination ; lorsque leur teneur est voisine de 0 milligr. 01 par litre, leur influence est peu sensible, mais manifeste. Ils recolorent lentement et imparfaitement le violet sulfureux. Le paradiazo-benzène-sulfonate de sodium se colore faiblement en jaune. Lorsque la teneur augmente, la proportion d'oxygène dissous baisse. Les réactions des eaux pures disparaissent pour faire place à celles des eaux contaminées.

En hiver, les choses semblent rester stationnaires ; en été, les bactéries agissent et les réactions caractéristiques de la putréfaction apparaissent.

L. L.

Falsification de l'essence de térébenthine par le white spirit. — MM. A. et P. ANDOUARD (*Communication à la Société de pharmacie de Paris,* janvier 1902). — La falsification de l'essence de térébenthine par le pétrole n'est pas nouvelle, mais elle n'a pas été fréquemment observée en France jusqu'ici. Il semble qu'actuellement elle prenne de l'extension, et le pétrole qui est employé pour cette falsification est désigné sous le nom de *white spirit* par les Américains qui nous l'envoient.

Le *white spirit* est un liquide incolore lorsqu'il est vu par transparence ; il possède une fluorescence d'un bleu violacé ; sa densité à 15 degrés = 0,807 ; il est lévogyre et produit une déviation de — 1°2 dans le tube de 20 centimètres.

Chauffé au bain d'huile, il commence à bouillir à 150 degrés, et l'ébullition ne devient continue qu'à 160 degrés ; à partir de ce point, le thermomètre monte régulièrement et le liquide

s'évapore; lorsque la température est arrivée à 205 degrés, le résidu de la distillation représente environ 42 p. 100 du volume primitif; ce résidu est jaunâtre, doué d'une odeur empyreumatique, à travers laquelle on perçoit encore celle du pétrole ; il dévie à peine le plan de la lumière polarisée (— 0°2).

Le *white spirit*, ajouté à l'essence de térébenthine, contribue à lui communiquer une fluorescence bleuâtre; le pouvoir rotatoire et la densité sont diminués ; à la température ordinaire, le mélange se vaporise incomplètement.

Voici, d'ailleurs, les caractères de ce mélange, comparés à ceux de l'essence de térébenthine non frelatée.

	Densité à 15 degrés	Résidu à 205 degrés	Déviation du produit	Déviation du résidu
White spirit. . . .	0.807	42 p. 100	— 1°2	— 0°2
Essence pure . . .	0.871	6 —	— 63°1	— 6°4
— fraudée . .	0.864	16 —	— 57°3	— 8°5
— — . .	0.860	19 —	— 57°2	— 9°6
— — . .	0.865	17 —	— 57°0	— 8°6
— — . .	0.861	21 —	— 54°2	— 8°2
— — . .	0.863	18 —	— 55°6	— 8°0
— — . .	0.867	19 —	— 54°8	— 9°3

Il est à remarquer que la déviation du résidu de la distillation est plus forte pour les essences fraudées que pour l'essence pure, alors que le contraire semblerait se déduire des pouvoirs rotatoires respectifs de leurs composants.

D'autre part, le volume de ce résidu ne donne pas la mesure exacte de celui du pétrole ajouté à l'essence de térébenthine ; mais l'augmentation notable de ce volume est un indice sérieux de la présence du *white spirit* ou de ses congénères.

Pour évaluer avec certitude l'importance de la fraude, il faut, après avoir déterminé les constantes physiques du mélange, détruire les carbures térébéniques par l'acide nitrique fumant ; le pétrole reste inaltéré ou à peu près et peut être nettement caractérisé.

Il y a intérêt à combattre la falsification signalée par MM. Andouard, attendu que les peintures et les encaustiques préparés avec des essences contenant du *white spirit* ne sèchent pas et que les boiseries et les meubles qui en sont enduits restent ternes et poisseux.

Caractères physico-chimiques du beurre de femme. — M. SAUVAITRE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1901). — La matière grasse du lait de femme n'a guère été étudiée jusqu'ici.

M. Sauvaitre, dans sa thèse pour l'obtention du grade de docteur en médecine, a recherché les caractères physiques et chimiques de ce beurre, et ses essais ont porté simultanément sur

le beurre de femme et sur le beurre de vache, de manière à les comparer.

Les beurres examinés ont été préparés en écartant les procédés nécessitant l'intervention d'un agent chimique quelconque, susceptible d'altérer plus ou moins la matière grasse ; ils ont été retirés du lait au moyen de la turbine et du barattage, puis fondus à l'étuve et filtrés pour en séparer les impuretés.

Les résultats des expériences de M. Sauvaître sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	Beurre de vache	Beurre de femme
Densité à $\frac{100^0}{15^0}$	0.866	0.870
Indice de Crismer (température critique de dissolution dans l'alcool absolu	56°	59°
Coefficient de solubilité dans l'alcool absolu	43°3	34°7
Point de fusion des acides insolubles	40°5	40°
Point de solidification des acides insolubles	39°	37°
Nombre de Kœttstorfer (indice de saponification)	221.2	218.4
Indice de Reichert-Meissl-Volny	26.3	15.8
Indice de Hehner	87.2	89.2
Indice de Hübl (indice d'iode)	35.51	43.37
Acides volatils totaux	6.69	4.41
Rapport de l'acide butyrique à l'acide caproïque	2.2	2.4
Dosage de l'insaponifiable	1.58	4.68
Point de fusion de l'insaponifiable	139°	143°

Si l'on compare les chiffres qui précèdent, on constate que les deux beurres sont aussi semblables qu'ils peuvent l'être, provenant d'individus d'espèce, de vie et d'alimentation très différentes.

Les constantes physiques, principalement, sont presque absolument semblables ; en ce qui concerne les caractères chimiques, on remarque des différences plus sensibles, portant surtout sur les proportions d'oléine, d'acides solubles et d'acides volatils ; ces derniers sont en proportion notablement plus faibles, mais il ne faut pas oublier que, pour le beurre de vache, les mêmes acides subissent des écarts assez considérables ; en France, on a admis pendant longtemps que tout beurre contenant moins de 5 gr. 50 p. 100 d'acides volatils devait être considéré comme additionné d'oléo-margarine, mais récemment, on a constaté qu'en Hollande on trouve des beurres d'une pureté absolument incontestable, provenant de vaches sélectionnées et bien nourries, qui contiennent à peine 4 p. 100 d'acides volatils.

Cette pauvreté du beurre de vaches de Hollande permet-elle de conclure que le beurre de femme est aussi riche en acides volatils que le beurre de vache ? M. Sauvaître ne le pense pas ; il estime qu'on doit reconnaître que le beurre de femme est plus pauvre en acides volatils que celui de vache, mais que cette dif-

férence demeure dans les limites trouvées pour certains beurres de vache.

L'étude de la distillation fractionnée des acides volatils démontre que, dans le beurre de femme comme dans le beurre de vache, les acides volatils sont les mêmes, et que, bien qu'en quantités différentes, ils conservent, entre eux, des rapports à peu près constants.

En définitive, M. Sauvaître conclut que les beurres de femme et de vache sont de composition aussi rapprochée que possible et qu'on peut conclure à leur quasi-identité.

Dosage de l'essence de moutarde. — M ROESER (*Communication faite à la Société de pharmacie de Paris* le 5 février 1902). — Pour doser l'essence de moutarde (isosulfocyanate d'allyle) dans les huiles essentielles de moutarde du commerce, dans l'alcoolé d'essence de moutarde, dans les graines de moutarde, dans la farine de moutarde, dans les sinapismes en feuilles, on a recours ordinairement à deux méthodes, dont l'une consiste à doser directement le soufre, tandis que, dans l'autre, on transforme l'essence en thiosinamine au moyen de l'ammoniaque.

Le dosage direct du soufre se fait, dans l'essence de moutarde, comme dans tous les composés organiques ; on oxyde le soufre et l'on dose à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique formé. Le poids du sulfate de baryte obtenu, multiplié par 0,42492, donne la quantité correspondante d'essence de moutarde.

La transformation de l'essence de moutarde en thiosinamine est le principe de nombreux procédés de dosage : Kremel ajoute à l'essence une quantité connue d'ammoniaque ; il titre l'excès d'ammoniaque non combinée, d'où il déduit la quantité transformée en thiosinamine.

Les Pharmacopées allemande et américaine recommandent le dosage à l'état de thiosinamine cristallisée ; on prend 3 gr. d'essence, qu'on dissout dans 3 gr. d'alcool, et qu'on additionne de 6 gr. d'ammoniaque liquide ; la thiosinamine cristallise ; 3 gr. d'essence doivent donner de 3 gr. 25 à 3 gr. 50 de thiosinamine.

La masse cristallisée qui se forme, dans ce dosage, est plus ou moins brunâtre, et cette couleur est due à la présence de composés dérivés de la thiosinamine ou de l'essence de moutarde ; d'autre part, ce procédé n'est pas applicable lorsqu'il s'agit de doser l'essence de moutarde dans les graines de moutarde, dans la farine de moutarde, dans les sinapismes en feuilles.

On peut doser la thiosinamine en calculant la quantité de soufre qu'elle renferme ; pour cela, on la traite par un

sel métallique, soit un sel de cuivre (Fluckiger), soit l'oxyde de mercure (Foerster), soit le nitrate d'argent (Dieterich), et il se forme un sulfure métallique. Si l'on a choisi le nitrate d'argent, le sulfure d'argent formé est lavé à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther, séché à 80 degrés et pesé. Le poids du sulfure d'argent, multiplié par 0,4301, donne la quantité correspondante d'essence de moutarde.

On peut encore incinérer le sulfure d'argent, redissoudre l'argent métallique par un acide et doser pondéralement ou volumétriquement le métal ; 1 gr. d'argent, multiplié par 0,4938, donne la quantité d'essence de moutarde correspondante.

Gadamer a proposé un procédé différent, consistant à ajouter à la solution ammoniacale de thiosinamine une solution décinormale de nitrate d'argent, additionnée de quelques gouttes de solution d'alun de fer ; c'est, en somme, l'application de la méthode Charpentier-Volhard au dosage de l'essence de moutarde.

M. Roeser propose de doser l'argent en milieu ammoniacal, par le procédé cyano-argentimétrique de M. Denigès. Il prend 5 cc. d'une solution d'essence de moutarde au centième dans l'alcool à 95°, ce qui représente 5 centigr. d'essence ; il ajoute 10 cc. d'ammoniaque ; il étend d'eau ; il ajoute 10 cc. de solution décinormale de nitrate d'argent ; il agite, et, au bout de vingt-quatre heures, il complète 100 cc. avec l'eau distillée ; il filtre ; il prélève 50 cc. du filtratum, qu'il introduit dans un vase de Bohême avec 5 cc. d'une solution décinormale de cyanure de potassium, et il titre l'excès de cyanure par la solution titrée de nitrate d'argent, en présence de quelques gouttes d'une solution légèrement ammoniacale d'iodure de potassium au 1/20.

Le nombre de cc. de nitrate d'argent (*n* pour 50 cc.) est doublé pour correspondre aux 100 cc. (2 *n*) ; on multiplie 2 *n* par 0,3137, coefficient résultant du rapport du nitrate d'argent au soufre et de ce dernier à 100 gr. d'essence de moutarde, le chiffre moyen de 30 p. 100 de soufre dans l'essence de moutarde étant pris pour base.

Pour le dosage dans les farines de moutarde, on prend 5 gr. de celles-ci, qu'on additionne de 60 cc. d'eau et 15 cc. d'alcool à 60° ; au bout de deux heures, on distille ; on recueille le distillatum dans un ballon gradué de 100 cc., contenant 10 cc. d'ammoniaque ; on recueille environ les deux tiers du liquide ; on ajoute 10 cc. de solution N/10 de nitrate d'argent ; on complète 100 cc. avec l'eau distillée, et l'on achève comme ci-dessus.

Les dosages faits par M. Roeser, à l'aide de ce procédé, lui ont donné des résultats à peu près semblables à ceux que donnent le procédé Gadamer et le procédé Dieterich.

Analyse de la scammonée. — M. GUIGUES (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'octobre 1901). — La scammonée est une résine qui est produite par plusieurs *Convolvulus* (*C. Scammonia*, *C. farinosus*, *C. hirsutus*). L'essai de cette résine qui est indiqué par plusieurs Pharmacopées est l'essai à l'éther, et Dieterich dit qu'une bonne scammonée doit céder à ce dissolvant de 75 à 80 pour 100 de résine.

D'après M. Guigues, l'essai à l'éther ne donne pas toujours des résultats exacts, et cela tient vraisemblablement à ce que la résine de certaines variétés de *Convolvulus* est insoluble dans l'éther.

Voici le procédé que recommande M. Guigues : on prend un échantillon sur tous les pains du lot à analyser ; on réunit ces prises d'essai, et on prend 10 gr. du mélange ; on introduit cette quantité dans un mortier avec un peu d'eau, et l'on chauffe légèrement ; sous l'influence de l'eau et de la chaleur, la scammonée se dilate et forme une émulsion épaisse ; on ajoute alors de l'alcool à 95° chaud et l'on épuise ; on réunit les liqueurs alcooliques ; on évapore ; on sèche la résine à 100 degrés et l'on pèse ; on obtient ainsi une exactitude qu'il est impossible d'atteindre en opérant sur la scammonée sèche.

C'est sur la résine desséchée, obtenue par le traitement à l'alcool, qu'on fait les essais relatifs à la pureté ; la résine de gaïac est reconnue en traitant la solution alcoolique de résine par l'eau oxygénée ou par une solution de perchlorure de fer ; il se produit une couleur bleue, si la résine contient de la résine de gaïac. Cette même résine est encore reconnue par la coloration verte qui se manifeste au contact de l'hypochlorite de soude. On recherche la colophane en brûlant une petite quantité de résine sur une lame de platine ; on perçoit une odeur de térébenthine.

En général, les scammonées ne contiennent pas de résines étrangères, attendu que les fraudeurs trouvent plus simple d'ajouter du sable ou du gravier.

La détermination de la densité pourrait éclairer l'opérateur sur la pureté d'une scammonée, mais il faudrait opérer toujours sur un produit desséché à 100 degrés ; les différentes proportions d'eau que renferme le produit, selon le temps qui s'est écoulé depuis sa préparation, feraient naturellement varier la densité.

Pour les connaisseurs, une bonne scammonée naturelle présente certains caractères qui trompent rarement : porosité, facilité à faire émulsion, légèreté, cassure brillante.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Essai du bismuth. — MM. A. W. WARWICK et D. KYLE (*Chemical News*, janvier 1902, p. 3). — Les auteurs emploient un procédé volumétrique qui comporte les opérations suivantes :

1° Dissolution de l'échantillon dans AzO^3H ;

2° Précipitation du bismuth à l'état d'oxalate ;

3° Transformation de l'oxalate normal en oxalate basique, par ébullition avec l'eau ;

4° Dissolution de l'oxalate basique de bismuth ;

5° Titrage de la solution précédente avec le permanganate de potasse.

On peut employer, comme solution de permanganate, celle qui sert au dosage du fer et dont 1 cc. = 0 gr. 010 de fer ; 1 cc. de cette liqueur = 0 gr 0186 de bismuth.

On opère de la façon suivante :

1 gr. de substance, finement pulvérisée, est attaqué par 5 à 10 cc. d'AzO^3H concentré, dans une capsule recouverte avec un verre de montre. On évapore à sec. On reprend par 5 cc. d'AzO^3H, puis on chauffe à nouveau pendant quelques minutes, en agitant avec une baguette de verre. On reprend par 25 cc. d'eau ; on filtre, si c'est nécessaire, et on amène le volume à environ 100 cc. avec de l'eau chaude.

A la solution ainsi obtenue, on ajoute 5 gr. d'oxalate d'ammoniaque ou d'acide oxalique, et l'on fait bouillir pendant cinq minutes. On retire du feu, et, au bout d'une minute ou deux, le précipité est complètement déposé. On filtre le liquide surnageant sur un filtre à filtration rapide et en entraînant aussi peu que possible du précipité.

Ce précipité est mis à bouillir successivement deux fois avec 50 cc. d'eau ; on filtre sur le même filtre qui a servi précédemment. Ces deux ébullitions successivestrans forment l'oxalate obtenu en oxalate basique. Le filtratum doit être neutre au tournesol ; s'il est acide, l'ébullition doit être continuée avecune nouvelle quantité d'eau.

L'oxalate basique recueilli sur le filtre est lavé, puis redissous dans 2 à 5 cc. d'HCl dilué de son volume d'eau ; le filtratum obtenu est reçu dans la fiole qui a servi à la transformation de l'oxalate, et le filtre est lavé avec de l'eau à deux reprises différentes. L'oxalate basique est entièrement dissous à une douce chaleur, et, lorsque la solution est complète, on amène au volume de 250 cc. avec de l'eau.

On neutralise avec l'ammoniaque HCl contenu dans la solution.

Le précipité résultant de cette addition est redissous dans SO^4H^2 dilué au 1/4.

La solution ainsi obtenue est titrée au moyen du permanganate de potasse à la température de 70 à 100 degrés.

H. C.

Dosage volumétrique du zinc. — M. PERCY H. WALKER (*Chemical News*, janvier 1902, p. 18). — La solution de zinc, qui doit contenir du chlorure d'ammonium, est additionnée d'un grand excès de phosphate de sodium On neutralise ensuite avec précaution à l'aide de l'ammoniaque, dont l'addition produit un précipité; on chauffe à 75 degrés. On doit s'assurer que le papier de tournesol reste bleu ou accuse une légère teinte violacée et que la solution donne à l'odorat une légère odeur d'ammoniaque. En quelques instants, le précipité formé devient cristallin; il peut être filtré et lavé à l'eau froide. Le filtre et son contenu sont replacés dans la fiole où s'est faite la précipitation; on ajoute un excès d'acide titré, quelques gouttes d'orangé de méthyle, et on détermine le point exact de la neutralisation avec une solution alcaline titrée. L'équation suivante indique la réaction

$$ZnAzH^4PhO^4 + SO^4H^2 = ZnSO^4 + AzH^4H^2PhO^4$$

On voit que 1 cc. d'acide normal correspond à 32 millig. 7 de zinc.

H. C.

Empoisonnement par l'acide borique. — M. RINCHART (*Therapeutic Gazette* du 15 octobre 1901). — L'auteur rapporte deux cas d'intoxication causés par l'acide borique ; dans l'un de ces cas, il s'agissait d'un malade qui était traité pour une uréthrite et qui prenait de l'acide borique à la dose de 0 gr. 30 toutes les quatre heures. Au bout du deuxième jour, le malade fut pris de faiblesse ; une éruption papuleuse et vésiculeuse se développa sur le dos des mains et entre les doigts; le pouls était petit. La suppression de l'acide borique amena la disparition de ces symptômes.

Dans le deuxième cas, il s'agissait d'un malade sur lequel on avait pratiqué la lithotomie sous-pubienne; on lavait la vessie de ce malade avec une solution d'acide borique et on lui administrait à l'intérieur de l'acide borique aux mêmes doses qu'au malade précédent; dix jours après l'opération, survint une éruption s'étendant des bords de la plaie jusqu'à l'hypogastre; il se produisit aussi de l'albuminurie. Les accidents disparurent avec la cessation du traitement.

Méthode rapide pour le dosage de l'acide arsénieux dans le vert de Paris. — MM. S. AVERY et BEANS (*Chemical News*, janvier 1902, p. 15). — On pulvérise le vert de

Paris dans un mortier d'agate ; on en prend 0 gr. 2 à 0 gr. 3, qu'on verse dans un becherglas de 300 cc. de capacité environ ; on y ajoute 25 cc. d'eau additionnée de 6 à 10 gouttes d'HCl et l'on agite pour opérer la dissolution. On verse dans la solution une solution de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité permanent ; on ajoute alors 2 à 3 gr. de tartrate de potasse préalablement dissous ; celui-ci a pour but de redissoudre le cuivre qui était précipité et de prévenir sa précipitation pendant le titrage ; on dilue à 200 cc. ; on ajoute du bicarbonate de soude et de l'empois d'amidon et l'on titre avec l'iode.

Le temps nécessaire à cette opération est d'environ dix minutes, et la fin de la réaction n'est nullement influencée par la teinte bleue du sel cuprique. H. C.

Moyen de différencier le sang de l'homme de celui des animaux. — M. le Dr DE NOBELE (*Annales de la Société de médecine de Gand*, 1901, p. 331). — Nous avons publié dans ce Recueil (1) un procédé proposé par MM. Wassermann et Schütze pour la différenciation du sang de l'homme d'avec celui des animaux. Ce procédé consiste à injecter à un lapin ou à un cobaye du sérum de sang humain ; le sérum de l'animal inoculé acquiert la propriété de donner un précipité lorsqu'il est mêlé au sang humain.

Cette curieuse propriété étant destinée à rendre un très grand service en médecine légale, M. de Nobele a pensé qu'il y avait intérêt à ce qu'un grand nombre d'expériences vinssent confirmer les résultats annoncés par MM. Wassermann et Schütze, et, de son côté, il a fait un certain nombre de recherches.

Il a pris un lapin, auquel il a fait une injection intrapéritonéale de 10 cc. de liquide ascitique provenant d'une femme atteinte de tumeur utérine ; après six injections semblables, le lapin fut tué, et son sérum, mis en présence du sérum humain à parties égales, donna lieu, à froid, à un trouble qui se transforma bientôt en un précipité floconneux.

Un autre lapin reçut tous les trois jours une injection sous-cutanée de 10 cc du liquide extrait, par expression, de placentas humains frais ; après six injections semblables, l'animal fut tué, et son sérum s'est montré également actif sur le sérum humain.

La technique suivie par M. de Nobele a consisté à introduire les deux liquides dans des petits tubes dont la partie inférieure était effilée, de telle sorte que, si un précipité se produisait, il se rassemblait dans la partie rétrécie du tube et devenait ainsi plus visible, alors même qu'il était peu abondant.

Lorsque le sang à examiner était desséché, M. de Nobele l'a

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1901*, p. 218.

dissous à l'aide de la solution physiologique de chlorure de sodium, ou avec une solution de soude caustique à 0.1 p. 100.

M. de Nobele a constaté que le sérum des lapins injectés ne donne aucun précipité avec le sang de chien, de cheval, de chat, de lapin, de cobaye, de mouton, de porc ou de vache.

Mis en présence de différents liquides d'excrétions *humaines*, tel que le sérum du lait, sérum du pus, salive, sécrétion nasale du coryza, urine albumineuse, le sérum de lapin injecté a donné lieu à un précipité.

Le sang humain putréfié a également réagi.

Des taches de sang humain sur de la toile, datant de plusieurs jours et même de deux mois, diluées dans la solution de chlorure sodium, ont donné la réaction caractéristique.

Un linge taché de sang humain a été lavé à l'eau, puis séché : on n'y distinguait que très difficilement la trace des taches primitives; le linge a été plongé dans la solution de chlorure de sodium, et le sérum de lapin injecté a donné dans ce liquide un faible précipité.

Des linges imprégnés de sang humain depuis 1893 ont été traités de la même façon ; la réaction n'a pas été obtenue.

Des ciseaux, tachés de sang humain depuis deux mois et complètement rouillés, ont été grattés ; les débris ont été repris par la solution de chlorure de sodium, et le précipité caractéristique s'est produit.

Quelques gouttes de sang ont été déposées sur trois lames de verre, qui ont été portées ensuite à l'étuve à des températures différentes (75, 100 et 125 degrés) ; les taches ont été reprises par la solution de chlorure de sodium, et le liquide provenant de la tache soumise à la température de 125 degrés a été le seul à ne pas donner la réaction.

M. de Nobele s'est demandé s'il ne serait pas possible de simplifier la méthode, en évitant l'injection sous-cutanée ou péritonéale pratiquée sur l'animal dont le sérum doit servir de réactif, et il a essayé de faire absorber à l'animal, par la voie stomacale, du liquide ascitique d'une femme atteinte de tumeur utérine. Le sérum du lapin qui avait ainsi absorbé ce liquide est resté inactif à l'égard du sérum humain.

On doit donc supposer que la digestion détruit la substance qui donne au sérum la propriété de précipiter le sérum humain, substance qu'on désigne sous le nom de *précipitine*. M. Corin, ayant montré (*Annales de la Société de médecine légale de Belgique*, nº 1, 13e année) que la solution active du sérum de l'animal injecté est une paraglobuline, fait précipiter cette dernière du sérum actif au moyen du sulfate de magnésie ; le précipité est recueilli sur un filtre et séché ; on obtient ainsi une poudre qui se conserve et qui, après avoir été redissoute au moment de l'emploi, jouit de la même propriété qu'avant la dessiccation.

M. de Nobele se contente de dessécher dans le vide le sérum réactif; il obtient ainsi de petites lamelles qu'il conserve à l'abri de la lumière dans des tubes scellés à la lampe. Du sérum ainsi conservé depuis six mois avait conservé toute son activité.

Dsage du glycogène et de l'amidon dans les saucissons et la charcuterie. — M. le Dr J. MAYRHOFER (*Communication faite à la 3e Assemblée annuelle de l'Association Bavaroise des chimistes à Feldafing. — Revue internationale des falsifications*, 1902, p. 13). — Le procédé indiqué en 1896 (*Fortschungsberichte über Lebensmittel, 1896, 3*, p. *141*) pour le dosage de l'amidon dans la charcuterie donne généralement, comme on le sait, des résultats exacts; mais, employé dans sa forme primitive, il peut donner lieu à des erreurs, si à côté de l'amidon, il existe du glycogène.

Bujard (*Fortschungsberichte über Lebensmittel, 1897, 4*, p. *47*) et Popp (*Zeitschrift offentliche Chemie, 1897, 3*, p. *155*) ont déjà observé ce fait et signalé qu'avec certaines sortes de viandes ce procédé donne des résultats un peu trop élevés.

M. J. Mayrhofer, de concert avec M. le Dr Alfa, a effectué des expériences d'où il ressort que la séparation quantitative de l'amidon et du glycogène peut être effectuée en se basant sur leur différence de solubilité dans l'alcool étendu et chaud, à condition, toutefois, qu'il n'y ait pas une trop forte proportion de de glycogène par rapport à l'amidon. Si cette éventualité se produit, on rencontre, dans le dosage par cette méthode, de telles difficultés que la séparation semble impossible.

L'amidon et le glycogène sont insolubles dans l'alcool fort, à chaud et à froid; la solubilité commence et croît graduellement avec la teneur de l'alcool en eau :

1° Peu pour l'amidon pur ;

2° Un peu plus pour l'amidon traité par les alcalis ;

3° Considérablement pour le glycogène.

Tel est le principe de la séparation sur lequel est basée la méthode. Des expériences répétées ont indiqué que c'est l'alcool à 50°, froid, qui est le plus approprié au dosage. Le mélange des deux hydrates de carbone, résultat du traitement, est dissous par une solution alcoolique de potasse, puis rendu acide par l'acide acétique ; les proportions d'alcool et d'eau doivent être telles que la solution finale contienne 50 p. 100 d'alcool, quantité nécessaire pour dissoudre totalement le glycogène.

La présence de sels gêne la séparation, car ceux-ci précipitent le glycogène. Ainsi une solution alcoolique de glycogène se précipite par l'addition d'une goutte d'acétate de soude. L'amidon soluble se comporte de même (A. Wroblewski, *Berichte deutsche chemische Gesellschaft, 1895, 31*, p. *275*). Il faut donc éliminer d'abord les sels. Pour cela, on sépare en bloc les deux corps qui se sont

précipités de la solution alcoolique de potasse (solution chargée de sels) ; on les reprend par l'eau, qui les dissout tous deux, et l'on ajoute ensuite de l'alcool de concentration déterminée, qui précipite seulement l'amidon, tandis que le glycogène reste dissous. Mais cette séparation est défectueuse, car l'amidon se précipite sous un tel état, en quelque sorte laiteux, qu'il est à peu près impossible de le séparer par filtration.

L'auteur a modifié ce mode opératoire ; il emploie l'alcool à 49°, à la température de 65 degrés. Le mélange des deux corps est mis à digérer plusieurs fois avec de l'alcool à 49° à la température de 65 degrés. On filtre, après repos de la solution et en s'aidant de tous moyens propres à accélérer cette opération (pompe aspirante, entonnoir à filtration chaude) ; on emploie ainsi 150 cc. d'alcool à 49° pour l'extraction. Le résidu, constitué par l'amidon, est lavé sur le filtre avec de l'alcool à 96°, puis avec de l'éther ; il est ensuite séché, d'abord, à 40 degrés, puis à 103 degrés jusqu'à poids constant. Le filtratum alcoolique contenant le glycogène est évaporé dans une capsule de platine, séché et pesé.

Voici quelques résultats obtenus par ce procédé :

AMIDON		GLYCOGÈNE	
employé	trouvé	employé	trouvé
—	—	—	—
0.7159	0.7141	0.0991	0.1014
0.6778	0.6754	0.1718	0.1739
0.2654	0.2629	0.2364	0.2380
0.3472	0.3433	0.1500	0.1510

La séparation devient plus difficile, si le mélange d'amidon et de glycogène a été préalablement traité par une lessive alcoolique de potasse. Dans ce cas, le résidu, qui contient, outre la combinaison de l'amidon et de l'alcali, du carbonate de potasse, se gonfle lorsqu'on le traite par l'alcool étendu, rendant ainsi impossible toute filtration. On se débarrasse du carbonate de potasse de la manière suivante :

Le résidu provenant du traitement par la lessive alcoolique de potasse est lavé par décantation avec de l'alcool chaud à 96°, puis avec de l'alcool à 50°, additionné d'un peu d'acide acétique ; on lave enfin avec l'alcool à 96°, jusqu'à ce que le filtratum ne présente plus de réaction acide Le résidu est repris dans un becherglas par un peu d'eau, puis on y ajoute de l'acide acétique, jusqu'à réaction acide persistante ; on précipite l'amidon et le glycogène par un excès d'alcool à 96° et on lave plusieurs fois avec l'alcool à 96° pour éliminer l'acétate de potasse.

La séparation des deux hydrates de carbone s'effectue d'autant mieux, et les pertes résultant de la dissolution de l'amidon dans l'alcool étendu sont d'autant moins élevées que l'élimination du sel est plus complète et faite avec le moins d'alcool possible.

Le résidu restant dans le becherglas, après l'élimination de l'acétate, est chauffé au bain-marie à 80 degrés avec 10 cc. d'alcool à 49° ; on filtre rapidement, sur un entonnoir à filtration chaude et à vide, en prenant soin que le filtre ne soit jamais vide, car l'amidon, se gonflant sous l'action de l'alcool dilué, obstrue complètement les pores du filtre et rend impossible toute filtration. Si cet accident venait à se produire, on pourrait y remédier en arrosant le filtre avec de l'alcool à 96°, qui rend la filtration plus rapide, en donnant à l'amidon ainsi gonflé un aspect floconneux.

Pour diminuer le plus possible la durée du traitement du résidu par l'alcool dilué et abréger la filtration, le résidu est chauffé à 80 degrés avec 10 cc. d'alcool à 44°. Une grande partie du glycogène entre ainsi en solution ; il n'en reste qu'une faible proportion, qu'on peut éliminer totalement, par plusieurs décantations avec de l'alcool à 49°. Il en résulte une perte un peu plus élevée en amidon. L'amidon exempt de glycogène est dissous dans une solution aqueuse de potasse ; on filtre la solution et on opère la dessiccation avec beaucoup de soin pour éviter l'agglutination.

Le filtratum alcoolique contenant le glycogène est évaporé dans un becherglas jusqu'à formation d'une pellicule, puis on précipite le glycogène par addition d'un excès d'alcool à 96° ; on le rassemble sur un filtre taré ; on chasse l'alcool par l'éther, et l'on pèse après dessiccation.

Les résultats fournis par ce procédé paraissent suffisamment exacts pour permettre de déceler et de doser l'amidon ajouté aux charcuteries.

Il offre, en outre, sur les autres méthodes de dosage de l'amidon, cet avantage de ne pas intéresser le sucre existant, ni les hydrates de carbone à propriétés analogues, avantage que ne présente ni la méthode d'inversion ni la méthode polarimétrique. La détermination des deux substances peut, si l'on parvient à obtenir des solutions suffisamment limpides, être effectuée au moyen du polarimètre, en faisant le calcul d'après leurs pouvoirs rotatoires respectifs.

Sans entrer dans la description des nombreux travaux qui ont été publiés en ces dernières années sur le dosage du glycogène, il convient de faire remarquer qu'il est possible, par le procédé à l'alcool et à la potasse, de reconnaître rapidement l'existence du glycogène dans la charcuterie, en lavant plusieurs fois le résidu du traitement par la solution alcoolique de potasse, avec de l'alcool fort et chaud, qui dissout le glycogène. Ce dernier est ensuite recherché dans la solution à l'aide d'une solution d'iode.

Réaction nouvelle du lait de femme. — MM. E. MORO et F. HAMBURGER (*Wiener klinische Wochenschrift* du 30 janvier 1902). — Les auteurs ont constaté que, si l'on mélange du lait de femme et de la sérosité provenant d'un hydrocèle, celle-ci se coagule instantanément, ou au moins se transforme en une masse gélatineuse. Cette réaction curieuse se produit avec des quantités de lait très faibles (0 cc. 1 pour 5 cc. de sérosité) ; elle n'a lieu ni avec le lait de vache, ni avec le lait de chèvre.

Ce phénomène ne doit pas être confondu avec la réaction dite de Bordet, qui consiste dans la propriété qu'acquiert le sérum sanguin d'animaux ayant subi des injections sous-cutanées de lait d'un autre animal de précipiter la caséine de cet animal. En effet, dans le fait observé par MM. Moro et Hamburger, c'est, non le lait, mais le liquide de l'hydrocèle qui se coagule.

La coagulation ne se produit pas lorsque le liquide d'hydrocèle a été additionné d'oxalate d'ammoniaque, qui précipite les sels calcaires, et cependant on ne parvient pas à coaguler le liquide d'hydrocèle en le saturant au moyen de la chaux. On ne saurait donc attribuer aux combinaisons calcaires la coagulation en question ; on doit plutôt admettre que celle-ci résulte de l'action d'un ferment spécial, que contiendrait le lait de femme (et non le lait de vache ou de chèvre) et qui mettrait en liberté la fibrine provenant d'une substance fibrinogène contenue dans la sérosité d'hydrocèle.

On peut cependant objecter, à l'encontre de cette interprétation, que la réaction se produit avec le lait de femme ayant subi l'ébullition, c'est-à-dire dans lequel le ferment supposé devrait être détruit.

La réaction observée par MM. Moro et Hamburger ne se produit pas avec les sérosités normales, qui ne contiennent pas de substance fibrinogène ; il est nécessaire que la sérosité provienne d'un épanchement d'origine inflammatoire, et il est probable que d'autres liquides, d'origine également inflammatoire, jouissent de la même propriété que la sérosité d'hydrocèle.

Dosage de la morphine dans l'opium par le chlorure d'argent ammoniacal. — M. REICHARD (*Chemiker Zeit.*, 1901, p. 816). — Lorsqu'on met la morphine en contact avec le nitrate d'argent, ce sel est réduit, et il se dépose de l'argent métallique, qu'on peut peser pour évaluer la quantité de morphine employée.

Ce mode de dosage nécessitant quelques précautions concernant la concentration des solutions, M. Reichard propose de faire usage du chlorure d'argent ammoniacal, qui n'exige pas les mêmes précautions.

Après avoir constaté que les autres alcaloïdes de l'opium, ainsi que les autres substances contenues dans l'opium, ne réduisent

pas le chlorure d'argent ammoniacal, il a eu l'idée d'appliquer cette réaction au dosage de la morphine dans l'opium. Pour faire ce dosage, il prend un poids déterminé d'opium desséché, qu'il épuise par 20 fois son poids d'eau bouillante ; après un contact d'une heure, il filtre et il lave à l'eau chaude le résidu qui se trouve sur le filtre ; il ajoute au filtratum un léger excès de solution ammoniacale de chlorure d'argent ; après un repos de plusieurs heures, l'argent réduit est séparé, lavé, séché, calciné et pesé ; en même temps que l'argent, il se dépose une partie des autres alcaloïdes de l'opium, mais ces alcaloïdes sont détruits par la calcination.

Dosage de l'albumine, des albumoses, des peptones et des bases lécithiques dans les liquides végétaux. — M. BRESLER (*D. deutsche Zuckerind.*, T. 27, p. 56). — *Matières protéiques.* — *a*) 50 cc. de jus ou d'extrait sont faiblement acidifiés par l'acide acétique, additionnés de 500 cc. d'alcool et abandonnés au repos pendant 48 heures ; on filtre ; on lave à l'eau et l'on dose l'azote dans le résidu d'après le procédé Kjeldahl ; on obtient ainsi l'albumine.

b) 50 cc. de jus ou d'extrait sont neutralisés avec 1 cc. de SO^4H^2 dilué au quart et saturés à la température ordinaire de sulfate de zinc finement pulvérisé ; pour faire cette saturation, on se sert avec avantage d'un appareil à agitation mécanique. Le précipité est filtré, lavé avec une solution saturée de sulfate de zinc ; on y dose l'azote, et le résultat correspond à la teneur globale en albumine et albumoses.

c) 50 cc. de liquide sont neutralisés et l'on y ajoute du chlorure de sodium, puis, avec précaution, de la solution d'Almén (1), qu'on verse par petites portions, lorsque le précipité formé à l'addition précédente s'est déposé ; on ajoute du réactif jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble ; il faut éviter un trop grand excès, car le précipité n'est pas tout à fait insoluble.

Le précipité est filtré, lavé à l'alcool dilué, légèrement acidulé par l'acide acétique et additionné de chlorure de sodium ; le filtre est traité par le procédé Kjeldahl pour doser l'azote. Le résultat correspond à l'albumine, aux albumoses et aux peptones.

Bases lécithiques — Le filtratum séparé du précipité de protéine totale (dosage *c*) est concentré le plus possible au bain-marie, additionné d'alcool éthéré et lavé à l'alcool absolu. Le filtratum qu'on obtient contient l'ammoniaque, un peu de guanidine, s'il en existe dans le liquide, la bétaïne et la choline. Après avoir chassé l'alcool en chauffant au bain-marie, on

(1) La solution d'Almén se prépare en dissolvant 5 gr. de tannin et 10 cc. d'acide acétique à 25 p. 100 dans 240 cc. d'alcool à 40-50°.

reprend par l'eau acidifiée par HCl et l'on ajoute de l'acide phosphomolybdique tant qu'il se forme un précipité. Le précipité est décomposé par le carbonate de plomb, filtré et bien lavé ; on évapore et l'on dose l'azote. On ne peut attaquer directement le premier précipité parce que cette attaque donne des soubresauts trop violents.

On a ainsi l'azote correspondant à l'ammoniaque, à la choline et à la bétaïne; pour avoir l'azote correspondant à ces deux derniers corps, on refait une précipitation dans les mêmes conditions et l'on dose l'ammoniaque par déplacement au moyen de la magnésie. E. S.

Pommes et suc de pommes. — M. C. A. BROWNE (*Journal of american Soc.*, 1901, p. 869). — Composition moyenne des pommes mûres :

Eau	84
Cendres	0.30
Sucre réducteur	8
Saccharose	4
Amidon	néant.
Cellulose	0.90
Pentosane	0.50
Lignine	0.40
Acide libre (en acide malique)	0.60
— combiné —	0.20
Pectine	0.40
Matière grasse	0.30
Protéine	0.10
Indéterminé (tannin, etc.)	0.03
	100.00

Les cendres présentent la composition suivante :

Potasse	55.94
Soude	0.31
Chaux	4.43
Magnésie	3.78
Oxyde ferrique	0.95
Alumine	0.80
Chlore	0.39
Silice	0.40
Acide sulfurique	2.66
Acide phosphorique	8.64
Acide carbonique	21.60
	99.90

Suc de pommes :

	Pommes d'été.	Pommes d'hiver.
Densité	1.0502	1.0569
Extrait	12.29	13.96
Sucre réducteur	6.76	8.57
Saccharose	3.23	3.40
Acidité (en acide malique).	0.72	0.43
Cendres	0.29	0.27
Pectine	0.12	0.12
Albuminoïdes	0.03	0.03
Rotation (400m/m	— 26°.67	— 45°.15

Comparaison avec d'autres sucs :

	Fraises.	Framboises rouges.	Framboises noires.	Cerises douces.	Cerises aigres.
Densité	1.0420	1.0463	1.0567	1.1034	1.0461
Extrait	9.64	11.01	13.65	24.30	11.22
Sucre réductr.	5.90	5.13	9.52	16.35	7.33
Saccharose	0.89	2.31	»	»	»
Acidité	1.28	1.44	1.85	1.47	1.32
Cendres	0.61	0.60	0.60	0.79	0.57
Pectine	0.63	0.88	0.62	0.30	0.25
Albuminoïdes.	0.38	0.75	0.38	0.63	0.56
Rotation	— 5°.28	+ 7°.32	— 25°.20	— 29°.80	— 12°.96

A. D.

Essences de citron, d'orange et de bergamote. — MM. OGSTON et MOORE (*Chemist and Druggist*, 1902, p. 154). — *Essence de citron.* — La densité varie de 0.855 à 0.861, mais la majeure partie des échantillons examinés oscille entre 0.856 et 0.858.

La densité augmente avec la saison de production : les produits obtenus de novembre à janvier ont une densité plus faible que ceux récoltés d'avril à octobre. Le pouvoir rotatoire, à 15 degrés 5, dans le tube de 100mm, varie de + 58° à + 66° ; un échantillon anormal de Palerme avait une rotation de + 52°5, qui aurait fait croire à une addition de 10 pour 100 d'essence de térébenthine ; la distillation fractionnée a démontré la pureté du produit.

Le pouvoir rotatoire de l'essence de Palerme (+ 58° à + 62°) est généralement inférieur à celui des essences de Messine (+ 59 à + 65°).

Essence de bergamote. — La densité varie de 0.880 à 0.890 ; la teneur en acétate de linalyle de 30.56 à 47.55 pour 100, et le pouvoir rotatoire de + 6°.8 à + 23°.8.

Il y a un rapport constant entre le pouvoir rotatoire et la teneur en acétate de linalyle.

Il y a de grandes variations suivant les années.

Essence d'orange douce. — Les variations des propriétés physiques sont moindres que pour les deux essences précédentes : la densité oscille entre 0.848 et 0.850, et le pouvoir rotatoire de + 96° à + 99°.

Les 10 premiers cc. obtenus dans la distillation d'une essence d'orange douce doivent avoir une rotation supérieure de 1° à 1°6 à celle de l'essence brute. Une rotation moindre indique l'addition d'essence de citron ou de térébenthine.

A. D.

Sur quelques terres riches en potasse. — MM. A. BORNTRAEGER et G. PARIS (*Biedermans Centralblatt*, 1902, p. 202). — Les terres d'origine volcanique sont généralement riches en combinaisons potassiques. Ainsi que l'ont montré des analyses d'eaux provenant des environs du Vésuve, une partie de ces combinaisons peut être extraite par l'eau (probablement par suite de la présence de l'acide carbonique).

Pour déterminer dans les sols la potasse assimilable par les végétaux, il faut avoir recours à des réactifs dont le pouvoir dissolvant se rapproche autant que possible des sucs des racines (acides organiques, etc.). Casoria a traité la terre fine provenant de différents sols d'origine volcanique, successivement par l'acide acétique à 10 p. 100 froid, puis par HCl bouillant (D = 1,12) et par l'acide fluorhydrique. Dans un cas, il a trouvé, par l'acide acétique, une dissolution de 0,10 p. 100 de potasse, par HCl 3,03 p. 100. Dans les scories et la lave du Vésuve provenant de l'éruption de 1631, Casoria a trouvé 0,062 et 0,104 de potasse soluble dans l'acide acétique, 6,216 et 6,357 soluble dans HCl. Casoria attribue la grande quantité de potasse à la présence de notables quantités de leucite dans cette lave. Dans la poussière que les agents atmosphériques produisent par leur action lente sur la lave, on a trouvé 0,090 de potasse soluble dans l'acide acétique et 4,104 p. 100 de potasse soluble dans HCl.

Les auteurs ont examiné plusieurs terres d'origine volcanique, qu'ils ont traitées par HCl chaud (D = 1,12). Ils ont ainsi trouvé 4,234, 4,379, 5,050 et 2,710 p. 100 de potasse. L'origine exacte des matières analysées n'est pas indiquée.

E. S.

Réaction colorée de l'hydroxylamine. — M. BALL (*Pharmaceutical Journal*, 1902, 1, p. 68). — En portant à l'ébullition une petite quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine avec 1 ou 2 gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque jaune, et ajoutant de l'ammoniaque, on obtient une belle coloration pourpre, rendue

encore plus intense par addition d'alcool. L'hydrazine ne donne pas cette réaction, qui est très sensible. La matière colorante est soluble dans l'éther et dans l'acétone. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

La question de l'eau potable devant les municipalités, par P. Guichard. — 1 vol. de 190 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Ce volume intéressera très vivement les chimistes chargés de faire des analyses d'eau. L'auteur y a, en effet, réuni des documents analytiques se rapportant aux eaux des principales villes de France et à quelques eaux de l'étranger. Les eaux des villes d'Aix, d'Amiens, d'Arles, de Bordeaux, de Carcassonne, de Cherbourg, de Cusset, de Fontainebleau, de Gien, de Lille, de Marseille, de Montargis, de Montpellier, de Moulins, de la Palisse, de Nantes, de Nice, de Parthenay, de Pithiviers, d'Orléans, de Rouen, de Salon, de Tarascon, de Toulon, de Versailles, de Vichy, sont ainsi successivement étudiées. Pour chacune d'elles, l'auteur a reproduit les principales analyses auxquelles elles ont donné lieu.

La conclusion de l'auteur est que, souvent, les eaux livrées à la consommation sont impures, soit que l'eau choisie soit elle-même impure, soit qu'elle se souille pendant le transport à la ville. Aussi, est-il partisan de la purification domestique, qui assure la pureté de l'eau, même lorsque l'eau fournie par la municipalité est de qualité douteuse ou même mauvaise.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Errata. — Dans le n° des *Annales de chimie analytique* du mois de mars 1902, à la page 91, ligne 8, *au lieu de :* 0 gr. 062, *lire :* 2 gr. 062 ; ligne 12, *au lieu de :* 0 gr. 062, *lire :* 2 gr. 062.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne, L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Un nouveau mode de préparation de l'oxygène : l'oxylithe et ses applications,

Par M. George-F. Jaubert.

L'oxygène a reçu, depuis quelques années, de très nombreuses applications (usages pharmaceutiques et médicaux, lumière oxhydrique, oxycalcique ou oxyéthérique, soudure autogène, etc...), et son emploi tend à se généraliser chaque jour davantage à mesure que les moyens de se le procurer deviennent plus faciles.

Pendant fort longtemps, le chlorate de potasse a été la seule source d'oxygène à laquelle on eût pratiquement recours. Aussi, l'usage de ce gaz était-il à peu près localisé dans les laboratoires des pharmaciens.

Mais, depuis quelques années, les applications de l'oxygène se sont développées d'une façon considérable, grâce à la possibilité de se le procurer en bonbonnes d'acier de volume restreint et dont on le retire par simple ouverture d'un robinet.

Si, cependant, l'apparition des tubes d'oxygène comprimé a marqué un progrès considérable, leur manipulation, il faut le reconnaître, présente de sérieux inconvénients. Les très fortes pressions sous lesquelles l'oxygène est ainsi livré obligent à l'emploi d'appareils détendeurs spéciaux et à des précautions particulières, surtout si l'on veut obtenir une pression constante et déterminée.

De plus, il ne faut pas se dissimuler que le poids mort à transporter avec l'oxygène est considérable (15 à 20 fois le poids de l'oxygène). Les bonbonnes, ayant à supporter des pressions énormes (120 kil. environ par centimètre carré), sont forcément très épaisses, donc très lourdes.

Les Compagnies de chemins de fer appliquent à l'oxygène comprimé, à cause des sérieux dangers qu'il présente, un tarif très élevé, qui est du reste le même que celui des substances explosives.

Il faut enfin compter avec les fuites très notables aux divers raccords ou presse-étoupes, fuites qu'il est impossible d'éviter à de semblables pressions.

On conçoit que, dans ces conditions, l'emploi de l'oxygène ne soit possible que dans les grandes villes où des dépositaires

tiennent à la disposition de leurs clients des bonbonnes que ceux-ci échangent, une fois vides, contre des bonbonnes pleines.

J'ai songé à utiliser les peroxydes pour la préparation industrielle de l'oxygène et à faciliter son transport en utilisant un corps solide susceptible de le contenir *à l'état latent* et de le restituer à froid sous la simple action de l'eau.

« Ce corps solide, préparé aujourd'hui par l'industrie sous le nom d'*oxylithe*, se présente sous forme d'agglomérés cubiques du poids de 100 gr.

Le peroxyde de sodium et le peroxyde de potassium sont très riches en oxygène *actif*, c'est-à-dire susceptible d'être dégagé à l'état gazeux. Le peroxyde de sodium en contient 20,5 p. 100, celui de sodium et de potassium, 29,09 p. 100, et celui de potassium, 33,8 p. 100. Ceci revient à dire que 1 kilog. de chacun de ces corps est capable de dégager 158 litres, 224 litres et 260 litres d'oxygène à la température ordinaire.

Produit dérivé du sodium. — Le peroxyde de sodium est aggloméré par simple compression après avoir été mélangé avec la quantité théorique d'un permanganate soluble (de potasse, de soude ou de chaux) ou d'un hypochlorite, ou d'une trace d'un sel de nickel, de cuivre, etc..., de façon à décomposer l'hydrate de peroxyde de sodium qui se forme sous l'action de l'eau et qui est stable à froid. Le permanganate, à l'encontre des sels de nickel ou de cuivre, ne joue pas un simple rôle catalytique, mais prend part à la réaction : il est réduit à l'état de sesquioxyde avec dégagement d'oxygène.

Produit dérivé de l'alliage de sodium et potassium. — L'alliage liquide de sodium et potassium s'oxyde très facilement : quelques gouttes, versées sur une feuille de papier à filtrer et étalées avec un agitateur, s'enflamment spontanément à l'air. L'alliage, peroxydé dans un courant d'air sec, donne une poudre orangé qui répond sensiblement à la formule $NaKO^3$. Le produit étant fortement hygroscopique, on obtient souvent des chiffres variables pour l'oxygène.

L'analyse du produit a été effectuée de plusieurs façons; le potassium et le sodium ont toujours été titrés par une solution décinormale d'acide chlorhydrique. L'oxygène dégagé a été, soit mesuré dans un nitromètre de Lunge, soit pesé dans un appareil à dégagement du genre de ceux utilisés pour le dosage de l'acide carbonique.

L'oxygène, enfin, a été analysé de deux façons : soit dans un tube de 100 cc. divisé en dixièmes, que M. Chabaud construit spécialement pour les fabriques d'oxygène travaillant par la

baryte ou l'électrolyse, la liqueur absorbante étant l'ammoniure cuivreux.

Ce procédé est trop grossier pour l'oxygène des peroxydes, qui est chimiquement pur. Il est nécessaire de faire l'opération sur le mercure dans un eudiomètre. On fait passer une parcelle de la substance dans l'eudiomètre, puis une quantité d'eau insuffisante pour la décomposition totale. On ajoute ensuite l'hydrogène.

Voici le résultat d'un dosage :

Oxygène dégagé dans l'eudiomètre.	4 cc.	25
Gaz + hydrogène pur ajouté	20	04
Après l'étincelle	7	30
Volume disparu	12	74
1/3 Volume disparu = O pur	4	246
Impuretés : 4,250 — 4,246.	0	004
Titre de l'oxygène.	99,90 p. 100	

L'oxygène obtenu au moyen de l'oxylithe est intéressant à divers points de vue ; tout d'abord à cause de la facilité de sa formation, le premier appareil venu, du genre Kipp, suffit à en préparer des milliers de litres, ensuite à cause de sa pureté absolue.

J'ai eu l'occasion d'employer cet oxygène pour des combustions organiques, ainsi que pour des analyses de gaz, et il m'a toujours donné d'excellents résultats.

Contribution à l'étude d'un alliage d'antimoine, d'étain et de cuivre renfermant du fer et du plomb,

Par M. Pontio.

L'analyse d'un alliage d'antimoine, d'étain et de cuivre, renfermant des traces dosables de fer et de plomb, présente certaines difficultés, parce que les procédés employés couramment sont ou trop longs ou trop délicats à exécuter, et aussi parce qu'ils sont quelquefois sujets à des causes d'erreur ; les essais auxquels nous nous sommes livré nous ont amené à modifier la méthode classique de la façon suivante :

On prend 5 gr. de matière, qu'on traite par HCl en excès et quelques gouttes d'AzO^3H à 36° ; lorsque la dissolution est complète, on étend la liqueur à un litre (si le liquide se trouble, ajouter HCl jusqu'à disparition du louche et compléter le volume) ; on prélève 100 cc., correspondant à 0 gr. 50 ; ces 100 cc. sont évaporés à 5 cc. environ et additionnés ensuite de 50 cc. d'AzO^3H fumant, puis de quelques grammes de chlorate de potasse. La liqueur est portée à l'ébullition pendant 20 à 25 minu-

tes ; les oxydes d'étain et d'antimoine se précipitent ; on étend le liquide de son volume d'eau distillée, puis on laisse en repos jusqu'à complet refroidissement ; la liqueur nitrique est filtrée ; les oxydes sont lavés à l'eau chaude fortement acidulée d'AzO^3H, séchés, calcinés au rouge vif, puis pesés. On les reprend à une douce chaleur par 50 cc. d'HCl étendu d'un tiers d'eau, et une lame d'étain *chimiquement pur* est introduite en même temps dans le liquide. L'antimoine se précipite ; lorsque la totalité des oxydes a disparu, on filtre l'antimoine sur deux filtres tarés ; on le lave à l'eau bouillante, puis à l'alcool ; on sèche à 110 degrés et l'on pèse ; le résultat de la pesée, multiplié par 1,26, donne la quantité d'antimoniate d'antimoine à soustraire du poids total des oxydes. Il reste le bioxyde d'étain, qui, multiplié par 0,78, donne l'étain métallique correspondant à 0 gr. 50 de la prise d'essai.

Le liquide, séparé de l'étain et de l'antimoine, y compris les eaux de lavage, est évaporé à siccité, et le résidu est repris par HCl étendu ; on fait bouillir, et, après dissolution complète, on ajoute un excès de sulfure de sodium en solution concentrée et chaude. Les sulfures sont filtrés, lavés à l'eau bouillante additionnée de sulfure de sodium, puis dissous sur le filtre par AzO^3H pur ; le filtre crevé est lavé à l'eau bouillante, puis avec AzO^3H, jusqu'à ce que toute trace de sulfure ait disparu ; le liquide est porté à l'ébullition jusqu'à dissolution complète des sulfures, puis évaporé à siccité en présence de SO^4H^2 ; les sulfates sont repris par l'eau bouillante et filtrés ; le sulfate de plomb est lavé à l'eau alcoolisée, séché et calciné au rouge sombre ; le liquide contenant le fer et le cuivre est réduit au tiers de son volume et porté à l'appareil électrolytique avec un courant de 2 volts environ et une intensité de 0,5 ampère ; après 6 heures de contact, le cône est lavé à l'eau distillée, puis à l'alcool à 90°, séché et pesé. Le fer restant en solution dans le liquide est précipité par l'ammoniaque, lavé, séché, calciné et pesé ; le résultat, multiplié par 0,70, donne le fer métallique.

Si l'on ne dispose pas d'un appareil électrolytique, après avoir séparé le sulfate de plomb, on précipite le fer par l'ammoniaque en excès ; le liquide est porté à l'ébullition ; le peroxyde de fer est filtré, lavé, dissous à nouveau dans HCl, précipité par l'ammoniaque, lavé, séché et calciné ; la liqueur bleue, séparée du fer, est portée au bain de sable pour chasser la plus grande partie de l'ammoniaque ; le liquide est additionné d'HCl, et le cuivre est précipité par le zinc pur, lavé, séché et calciné au rouge sombre, puis pesé à l'état d'oxyde ; le résultat, multiplié par 0,77, donne le cuivre métallique.

Dosage électrolytique du vanadium,

Par M. P. Truchot.

Le vanadium, qu'on considérait jusqu'ici comme extrêmement rare, paraît, au contraire, être universellement répandu dans la nature. Il se présente presque partout, et en quantités telles qu'il ne serait pas étonnant qu'à bref délai, poussée par les exigences de la sidérurgie, une industrie du vanadium vienne s'ajouter à l'industrie des terres rares, issue elle-même des besoins industriels d'un nouvel éclairage. Les derniers travaux de MM. Hélouis, Arnold, Smith, Baxeres, ont attiré l'attention du monde industriel sur les propriétés spéciales des ferro-vanadiums et des aciers qui en dérivent et permettent de supposer que l'emploi du vanadium dans la fabrication des aciers va se développer très rapidement.

La méthode jusqu'alors employée pour le dosage du vanadium consiste à précipiter cet élément sous forme de métavanadate d'ammoniaque AzH^4VO^3, dans une solution saturée de chlorure d'ammonium, à filtrer le précipité cristallin obtenu, à le laver et à le transformer, par calcination prolongée, en anhydride vanadique V_2O^5.

Cette méthode, malgré ses qualités, offre d'assez grandes difficultés pour la caractérisation et le dosage de faibles quantités de vanadium, telles qu'on les rencontre dans la plupart des minéraux ou des roches, lorsqu'ils sont analysés avec grand soin.

Nous avons donc recherché si l'électrolyse, dont les qualités de sensibilité et d'exactitude sont si grandes, ne nous permettrait pas d'arriver à la solution, et nous avons constaté, après un grand nombre d'essais, que le courant électrique décompose facilement, à chaud, une solution faiblement ammoniacale de vanadate de soude, avec dépôt à la cathode d'hydrate d'oxyde ou d'un mélange des hydrates d'oxydes du vanadium, se transformant, par calcination suffisamment prolongée en atmosphère oxydante, en anhydride vanadique V^2O^5.

Les essais ont été exécutés de la manière suivante :

On fond de l'acide vanadique commercial (purifié par précipitation sous forme de vanadate d'ammoniaque et retransformation en V^2O^5 par calcination) avec du carbonate de soude ; on reprend par l'eau froide ; quand toute la masse fondue est dissoute, on acédifie très faiblement par SO^4H^2 ; la solution devient d'un beau jaune d'or (1) ; on fait bouillir, pour chasser l'acide carbo-

(1) Réaction extrêmement sensible et caractéristique du vanadium.

nique; la solution se décolore, puis on rend faiblement ammoniacal par 20 ou 30 gouttes d'ammoniaque pure à 22° Baumé. Dans nos essais, la teneur de l'électrolyte en V^2O^5 a varié de 0 gr. 012 à 0 gr. 05, dans un volume de 200 cc. de liquide.

La solution est ensuite chauffée à 80-85 degrés, puis électrolysée avec un courant de 2 volts à 2 volts 50 et de 0,3 ampère, pour une surface de cathode d'environ 80 décimètres carrés.

Après une dizaine de minutes environ, la cathode se recouvre d'un dépôt irisé très adhérent, magnifique, d'hydrate d'oxyde de vanadium, qui devient ensuite brun-jaunâtre.

Le temps de dépôt a varié entre 8 et 10 heures.

Il est bon de maintenir le niveau constant dans le vase d'électrolyse, par addition d'un peu d'eau chaude faiblement ammoniacale.

L'électrolyse terminée, le cône est lavé à l'eau, puis à l'alcool, et enfin calciné à l'entrée du moufle pendant quelques minutes.

Le dépôt, qui est jaune-brunâtre, plus ou moins irisé, selon l'épaisseur, fond pendant la calcination, en se transformant en anhydride vanadique V^2O^5, lequel se réunit en petites masses de couleur jaune rouge foncé, cristallisant par refroidissement en longues houpettes formées d'aiguilles cristallines.

Il est bon de laisser la cathode ainsi calcinée refroidir lentement.

Le dépôt calciné ne doit avoir aucune teinte bleue ou verte, ce qui indiquerait que la transformation en anhydride vanadique n'est pas intégrale.

Après refroidissement, le cône de platine est pesé.

Les résultats obtenus par cette méthode ont été les suivants :

	Employé	Trouvé
Anhydride vanadique V^2O^5.	0,0119	0,0117
	0,0117	0,0117
	0,0117	0,0115
	0,0400	0,0397
	0,0400	0,0395

Influence de l'excès d'ammoniaque. — Un excès d'ammoniaque augmente la longueur du temps de dépôt. La basicité de l'électrolyte doit être extrêmement faible et toujours maintenue pendant la durée de l'électrolyse. Si la liqueur devient acide, elle se *colore en jaune* et le dépôt a tendance à se redissoudre.

Influence de HCl. — La présence de l'acide chlorhydrique est nuisible.

Influence de l'intensité du courant. — L'électrolyse peut avoir lieu, en débutant, avec un courant de 0,15 ampère et 2 volts 5, et, pour terminer, avec une intensité de 0,3 ampère.

Influence de la température. — L'électrolyse ne se produit bien qu'à une température voisine de 85-90 degrés.

Influence de l'humidité de l'air. — Le cône, après calcination, absorbe assez rapidement l'humidité de l'air ; il faut donc le maintenir dans un endroit *sec* avant la pesée ; au bout de 2 à 3 jours, il peut avoir repris jusqu'à 5,47 p. 100 d'humidité, et, au bout de quelques heures, de 0,30 à 0,40 p. 100.

Caractérisation de traces de vanadium et séparation du vanadium d'avec le molybdène,

Par M. P. Truchot.

En employant la méthode électrolytique décrite dans la note précédente, nous avons pu caractériser, en partant d'une solution type de vanadate de soude, 0 gr. 0001 d'anhydride vanadique.

Dans la capsule de Classen ou sur le cône de Lukow, on voit encore nettement, principalement avant la calcination, un dépôt de 0,0001 d'anhydride vanadique. Ce dépôt brunâtre, faiblement irisé, parfaitement perceptible, est facile à caractériser par la méthode de M. Lévy, qu'il avait appliquée à l'acide titanique, que M. Defacqz a étendue à l'acide tungstique et que nous employons ici pour l'acide vanadique.

Pour cela, une fois obtenu dans la capsule Classen (déjà caractérisé par son aspect), il est lavé à l'eau, puis à l'alcool ; ce dernier est chassé en chauffant légèrement ; on ajoute alors une pincée de bisulfate de potasse ; on fond et l'on additionne de 2 ou 3 gouttes de SO^4H^2, lesquelles donnent encore la *coloration caractéristique jaune* du vanadium.

Si maintenant on fait tomber quelques cristaux de sulfate de strychnine, on obtient une coloration bleue violacée, qui devient ensuite d'un beau rose vif.

Cette coloration est caractéristique et extrêmement sensible. Elle permet de déceler $\frac{1}{100.000}$ d'acide vanadique.

Les autres alcaloïdes et les phénols dont nous avons étudié l'action sur l'anhydride vanadique sont les suivants :

Sulfate de strychnine. — Coloration d'abord bleu violacée, passant au rouge vif.

Atropine	Rien.
Caféine	Rien.

Santonine	Rien.
Phénol............	Coloration vert foncé.
Acier pyrogallique.	Coloration noire brunâtre.

Séparation du vanadium et du molybdène. — Nous avons constaté que le molybdène se dépose exactement dans les mêmes conditions que celles que nous avons indiquées pour le vanadium.

A 85 degrés, avec un courant de 0,3 ampère et 2 volts, pour 80 décimètres carrés de surface de cathode, le molybdène, en solution faiblement ammoniacale, donne, d'abord, un dépôt d'hydrate d'oxyde en belles bandes irisées, lequel se transforme en hydrate *noir* de sesquioxyde.

A la calcination, cet hydrate se transforme en acide molybdique, lequel fond et se volatilise *intégralement* au rouge.

Dans le cas de la présence simultanée du vanadium et du molybdène, le dépôt a lieu dans les conditions indiquées, puis on calcine, d'abord doucement, pour éviter tout entraînement mécanique d'acide vanadique, puis, plus énergiquement, au rouge, jusqu'à obtention d'un poids constant.

En général, avec un dépôt inférieur à 0 gr. 100 du mélange des deux oxydes, la calcination est terminée au bout d'une demi-heure.

Dosage de l'acide tartrique total dans les lies et les tartres (1),

Par M. A. Hubert

Docteur ès sciences, Directeur du Laboratoire œnologique de Béziers.

La méthode classique, pour le dosage de l'acide tartrique total est celle de Goldemberg et Géraumont, qui, dans le cours de ces dernières années, a subi des modifications importantes.

A côté de ce procédé, il en existe un autre, dû au docteur Carles, de Bordeaux ; c'est le procédé dit au tartrate de chaux, qui donne d'excellents résultats. Il consiste en la mise en liberté de l'acide tartrique, qu'on transforme en tartrate de chaux, qu'on sèche et qu'on pèse.

Je ne comprends pas que cette méthode élégante et précise soit aussi peu employée.

Elle est à peu près délaissée pour le procédé dit de *Goldemberg*; je ne m'occuperai que de ce dernier.

(1) Ce travail a paru antérieurement dans le *Moniteur scientifique*.

La méthode de Goldemberg a subi les trois modifications suivantes :

A. On fait bouillir le tartre ou la lie avec une solution de carbonate de potasse. Un volume déterminé de cette solution filtrée est évaporé presque à sec au bain-marie, puis additionné d'acide acétique. Le bitartrate formé est précipité par l'alcool fort, filtré et lavé ; après dissolution, on titre à la soude N/1.

On corrige les erreurs pouvant résulter des impuretés, en augmentant le volume du liquide : ainsi, pour 3 gr. de matière, on complète le volume à 100,5 pour les tartres, et à 101 pour les lies dans une fiole jaugée de 100 cc.

Comment fixer la limite où la matière analysée n'est plus un tartre et constitue une lie ?

Cette modification est actuellement abandonnée ou peu s'en faut ; outre cette correction arbitraire, la méthode fournit des résultats de 0,5 à 2 p. 100 plus forts que la réalité.

Ce fait provient de ce que, par l'ébullition avec le carbonate de potasse, les produits de transformation du tannin, de la couleur, des matières pectiques, etc., agissent sur la solution titrée de soude et comptent ainsi comme tartre.

B. Les lies et les tartres pulvérisés sont chauffés avec HCl dilué ; on neutralise à chaud avec un léger excès de carbonate de potasse.

Le liquide, filtré et évaporé à petit volume, est additionné d'acide acétique et traité comme ci-dessus.

Je reviendrai plus loin sur les corrections à faire subir aux résultats ; elles sont les mêmes que dans la troisième modification.

Les inconvénients de cette méthode sont moindres que ceux de la précédente ; ils existent cependant. Les filtrations sont longues et difficiles ; de plus, une addition parfois insuffisante de carbonate de potasse rend le résultat trop faible.

C. 6 gr. de lie bien pulvérisée sont introduits dans un verre avec 9 cc. d'HCl de densité 1,10. On laisse digérer à froid pendant 2 heures, en agitant de temps à autre ; puis on ajoute 9 cc. d'eau ; on laisse de nouveau digérer pendant 2 heures, enfin, on verse tout le contenu du verre dans une fiole jaugée de 100 cc. et on complète le volume. On filtre 50 cc. du mélange, auxquels on ajoute, dans un Erlenmeyer, 18 cc. d'une solution de carbonate de potasse à 20 p. 100. On fait bouillir pendant 10 minutes, pour rendre le précipité cristallin ; on filtre dans une capsule de porcelaine et on lave à l'eau bouillante jusqu'à neutralité.

Le liquide, concentré à environ 15 cc. au bain-marie, est addi-

tionné à chaud de 3 cc. d'acide acétique glacial ; on agite pendant quelques minutes, puis on ajoute 100 cc. d'alcool à 95° ; on agite, afin de rendre le précipité cristallin ; on laisse déposer ; on décante sur un filtre, où l'on fait également passer le précipité, puis on lave à l'alcool fort capsule, filtre et cristaux, jusqu'à neutralité.

On place le filtre dans la capsule ; on ajoute de l'eau ; on fait bouillir, puis on titre à la soude N/2 en présence du tournesol.

Le titre de la liqueur est déterminé par une solution de bitartrate chimiquement pur.

L'insoluble des lies occupe un volume dont on tient compte en déduisant 0,7 pour un rendement de 20 p. 100 et $0,7 + n \times 0,02$ pour un rendement de $(20 + n)$ p. 100.

Dans l'analyse des tartres bruts et des tartrates de chaux, on part de 3 gr. de matière et l'on ne fait pas de correction.

C'est à cette dernière modification que j'ai apporté quelques modifications et simplifications.

Ainsi que je le disais plus haut, où finissent les lies, où commencent les tartres ? Il est d'autant plus difficile de le dire, qu'il s'agit souvent d'un mélange des deux matières.

Il y a déjà une anomalie dans cette distinction ; aussi le mieux est-il de la supprimer.

Convenons donc de partir d'un même poids de matière *dans tous les cas*.

En opérant ainsi, on évite une cause d'erreurs, mais on en introduit une autre ; on fera une correction trop forte pour les tartres et souvent insuffisante pour les lies, qui laissent beaucoup de résidus.

Il faut donc établir la correction sur une autre base.

Nous avons encore une seconde raison de modifier la correction indiquée par Goldemberg et Géraumont. En effet, au-dessous de 20 gr., cette correction n'est plus proportionnelle au titre ; enfin, deux produits de même titre peuvent avoir des résidus très différents.

Il faut donc que la méthode employée réalise deux conditions :

1° S'adapter aux analyses des tartres aussi bien qu'à celles des lies ; donc être générale.

2° Que la correction soit proportionnelle au résidu insoluble, quelle que soit l'origine de la matière tartrique.

La première condition est obtenue en partant du même poids de matière (6 gr.), et l'on opère dans un ballon jaugé de 200 cc. On est ainsi plus sûr d'avoir un échantillon moyen.

La seconde condition est réalisée en mesurant le volume occupé par l'insoluble ; on filtre la solution chlorhydrique dans une éprouvette graduée de 200 cc. Le filtre plissé (Laurent, Cornaille ou Berzélius) de 10 centimètres de diamètre retient environ 1 cc. de solution ; de plus, le résidu insoluble retient environ, d'après mes observations, la moitié de la différence des deux volumes.

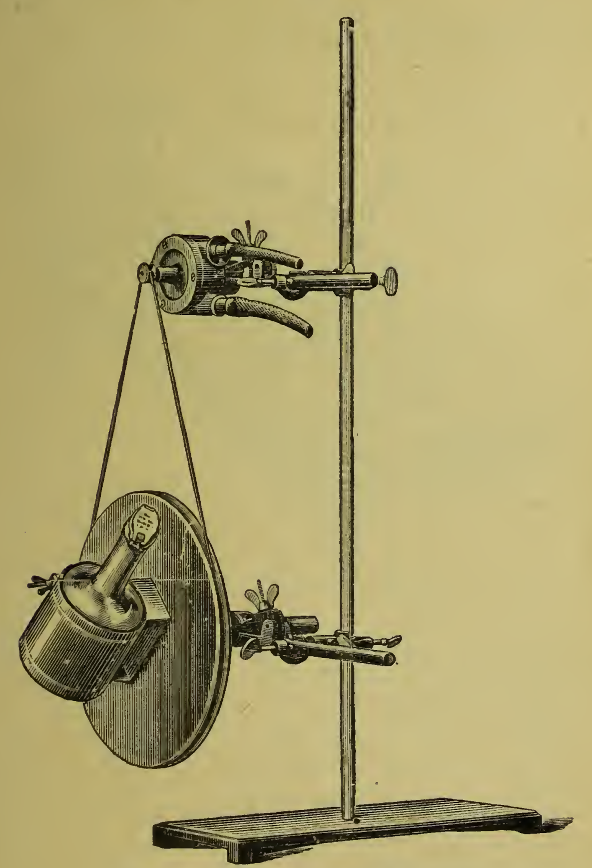


Fig. 1. — Agitateur à turbine de Raabe.

Soit donc A le volume occupé par le liquide filtré, plus 1 cc.
B le titre trouvé en acide tartrique.
Le pourcentage réel de la lie ou du tartre sera :

$$\frac{A + \left(\frac{200 - A}{2}\right)}{200} \times B$$

Pour une plus grande précision, on peut employer, au lieu d'une éprouvette graduée, un ballon jaugé de 200 cc., dont le col est gradué en 1/5 cc. de 180 à 200, le volume d'insoluble ne dépassant pas 20 cc., d'après mes observations.

J'emploie directement HCl au 1/4, avec une digestion de 2 heures, pouvant être réduite à 1 heure, à l'aide d'un agitateur mécanique.

La matière tartrique doit être réduite en poudre impalpable, telle que la donne un broyeur à boulets.

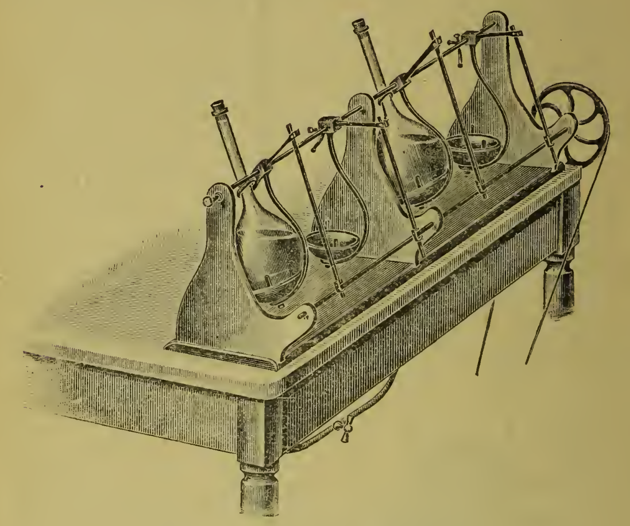


Fig. 2. — Agitateur de Güssefeld.

Voici comment je procède pour l'analyse des tartres et des lies :

6 gr. de matière tartrique pulvérisée au broyeur à boulets sont mis à digérer directement dans un ballon jaugé de 200 cc. avec 40 cc. d'HCl au 1/4 (en volume). On agite le ballon, pour bien délayer la poudre et on le place dans un agitateur mécanique (fig. 1 et 2) pendant 1 heure. On complète au trait de jauge ; on filtre sur un petit filtre plissé de 10 centimètres de diamètre placé sur une éprouvette de 200 cc., comme il a été dit plus haut.

On note le volume du liquide filtré et l'on en prend 50 cc., qu'on introduit peu à peu dans un bécher à bec de 200 cc., renfermant déjà 10 cc. de solution de carbonate de potasse à 36 p. 100. L'ébullition est plus régulière en opérant comme il est dit.

On fait bouillir pendant 15 minutes, et, lorsque le précipité est bien cristallin, on filtre à chaud, sur un filtre rapide (N° 589) de Schleicher et Schüll de 9 centimètres de diamètre.

On reçoit le liquide filtré dans une capsule de porcelaine et on

lave filtre et bécher à l'eau distillée bouillante jusqu'à neutralité ; on évapore au bain-marie le contenu de la capsule à environ 10 cc. ; on ajoute, pendant qu'il est chaud, 3 cc. d'acide acétique glacial, en agitant constamment, puis 100 cc. d'alcool à 95°, en continuant l'agitation.

On laisse reposer pendant une demi-heure, puis on filtre à la trompe, en lavant à l'alcool à 95°.

Pour cette filtration, on emploie un filtre rapide indiqué plus haut, en remplaçant le cône de platine par un filtre durci (N° 575) de la même maison.

On lave jusqu'à ce que le tournesol reste bleu après séchage du liquide qui s'écoule.

On place alors le filtre rapide dans un entonnoir, avec son précipité, qu'on dissout à l'eau distillée bouillante, jusqu'à ce que celle-ci ne coule plus acide.

On reçoit le liquide dans la capsule ayant servi à l'évaporation.

On ajoute un peu d'eau ; on chauffe pour dissoudre les cristaux ayant pu échapper, et l'on titre à la soude N/2 en présence de la phénolphtaléine.

Le résultat se calcule d'après la formule indiquée plus haut.

Le tableau ci-dessous montre que les résultats sont plus exacts qu'en employant la correction indiquée par Goldemberg et Géraumont. La première colonne donne les chiffres obtenus par extraction *complète* de la lie ou du tartre.

Titre apparent	Titre réel	Calculé avec formule Hubert	Calculé d'après Goldemberg et G.	Volume occupé par le liquide filtré
—	—	—	—	—
64.2	63.8	63.6	64.2	194 cc.
71.4	71.0	71.2	71.4	197
59.9	59.5	59.3	59.9	194
14.0	13.4	13.5	13.3	183
11.8	11.2	11.4	11.1	184
15.0	14.0	14.4	14.3	183
22.4	20.9	21.7	21.7	186
12.5	12.2	12.1	11.8	184
31.1	30.0	30.3	30.2	188
23.2	21.6	22.3	22.4	182
16.9	16.6	16.2	16.2	181
28.8	28.0	27.9	27.9	186
12.6	12.2	12.1	11.9	182
18.9	17.6	18.1	18.2	182
15.0	14.9	14.4	14.3	183
64.0	61.7	61.6	62.4	183
59.4	58.1	57.3	59.4	184
74.3	74.1	74.1	74.3	197
62.0	61.7	61.5	62.0	195

Méthode rapide approximative. — La marche suivante peut être utilisée pour un dosage rapide :

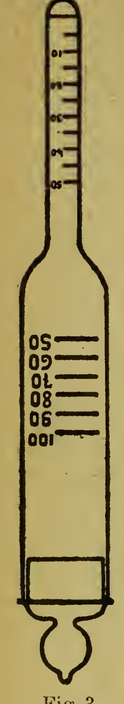


Fig. 3. Tartrimètre Hubert.

J'ai fait exécuter une série de tubes (fig. 3) bouchés à l'émeri et portant deux sortes de divisions :

1° Un trait à 50 cc., puis de 10 en 10 cc., jusqu'à 100;

2° La partie étroite porte 50 divisions données par l'expérience ; le trait 50 a été donné par la hauteur du dépôt fourni par une lie titrant 50 p. 100 d'acide tartrique total. Ce trait obtenu, on a divisé le tube en 50 parties égales.

On pèse 20 gr. de lie ou de tartre bien pulvérisé, qu'on introduit dans un ballon de 200 cc., avec 50 cc. d'eau ; on délaie bien en agitant le ballon, puis on ajoute 30 cc. d'HCl ; on laisse digérer pendant 1 heure, en agitant de temps en temps ; on complète au trait ; on mélange et l'on filtre sur filtre plissé.

On verse la solution dans le tube jusqu'au trait 50, puis une solution saturée d'acétate de chaux jusqu'au trait 60; on bouche; on agite pendant quelques secondes, puis on ajoute de l'acétate de chaux jusqu'au trait 70, et ainsi de suite jusqu'au trait 100 ; on laisse alors déposer.

La hauteur du dépôt donne directement la teneur en acide tartrique total.

Lorsque quelques cristaux adhèrent aux parois du tube, on les fait bomber avec une baguette de verre munie d'un capuchon de caoutchouc.

Analyse des minerais d'étain,

Par M. J.-A. Muller.

I. — Les différentes méthodes préconisées pour doser l'étain dans la cassitérite laissent, en général, à désirer sous le rapport de l'exactitude des résultats obtenus.

La réduction de la cassitérite, épuisée à l'eau régale, par fusion avec du cyanure de potassium et pesée de la masse métallique obtenue, après lavage, séchage et fusion, sous une couche d'acide stéarique, ne donne un bon résultat que si le minerai est sensiblement pur. Mais, en présence de corps inertes, tels que le quartz, la réduction du minerai pulvérisé fournit une masse métallique très divisée, qu'il n'est pas possible ensuite de rassem-

bler en un seul culot en la chauffant sous une couche d'acide stéarique.

La fusion du minerai avec un mélange de carbonate de potasse et de soufre donne lieu à la même remarque; l'attaque n'est complète qu'avec du bioxyde d'étain pur ; mais, dans le cas contraire, il faut soumettre le résidu à trois ou quatre traitements successifs, pour en extraire la totalité, ou sensiblement, de l'étain à l'état de sulfo-sel soluble dans l'eau.

Pour doser l'étain dans la cassitérite, W. Hampe (*Chem. Zeitg.*, p. 19, 1887) pèse le minerai pulvérisé dans une nacelle en porcelaine, puis il le réduit en le chauffant pendant 2 heures dans un courant d'hydrogène sec, après quoi il dissout l'étain formé dans l'acide chlorhydrique, pour le doser par les procédés habituels.

Il est clair que, si le minerai ne contient, comme substance réductible par l'hydrogène, que du bioxyde d'étain, la différence entre le poids de la nacelle, avant et après la réduction, permet, si cette dernière est complète, de calculer immédiatement le poids d'étain contenu dans la substance analysée ; cette manière d'opérer a l'avantage d'être très expéditive, car il est possible de réaliser simultanément un assez grand nombre de réductions dans le même tube à analyses.

J'ai donc, d'abord, cherché quel était le temps nécessaire et suffisant pour réduire le bioxyde d'étain, en chauffant modérément au rouge, pendant des temps différents, des poids déterminés de cassitérite porphyrisée, mélangée ou non à du quartz, dans un courant d'hydrogène pur et sec, en ayant soin de régler ce dernier de façon à avoir toujours un grand excès de gaz réducteur.

En employant 0 gr.9981 d'une cassitérite épuisée à l'eau régale et contenant 97.47 p. 100 de SnO^2 et 2.31 de quartz, j'ai trouvé la perte de poids égale à 0 gr. 2007, après 2 heures de chauffe dans l'hydrogène, et à 0 gr. 2062, après 3 heures ; or, la théorie donne 0 gr. 2068 pour la réduction totale. Avec un mélange de 0 gr. 5334 de cassitérite et de 0 gr. 3282 de quartz, la perte de poids a été de 0 gr. 1050 après 2 heures et de 0 gr. 1102 après 3 heures 1/2 ; la théorie donne 0 gr. 1105.

Les expériences précédentes montrent qu'il faut au moins 3 heures pour opérer la réduction totale de l'oxyde stannique. Les expériences suivantes — dont les deux premières ont été faites avec une cassitérite employée précédemment et les trois dernières avec une cassitérite contenant 99.08 SnO^2, 1.10 SiO^2,

0.10 CuO et des traces d'oxyde de fer et de zinc — montrent que 3 heures suffisent dans tous les cas.

Mélange		Perte de poids		Perte de poids calculée	Etain pour 100	
cassitérite	quartz	Après 3 h.	Après 4 h. 1/2		Trouvé	Calculé
—	—	—	—	—	—	—
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.		
0,8118	0,2108	0,1690	0,1689	0,1682	61.20	60.92
0,4517	0,6167	0,0941	0,0940	0,0936	32.62	32.45
0,2354	0,7932	0,0490	»	0,0496	17.64	17.85
0,9757	0	0,2054	»	0,2055	77.96	78.01
1,5363	0	0,3242	»	0,3236	78.14	78.01

Ainsi, que le bioxyde d'étain soit mélangé ou non à des corps inertes, la perte de poids dans l'hydrogène permet de déduire — avec une approximation très satisfaisante — le pour cent d'étain contenu dans la substance analysée.

D'après le *Dictionnaire de Würtz*, les différents minéraux pouvant accompagner la cassitérite dans ses gisements sont : le quartz, le mica, la topaze, le spath-fluor, l'apatite, la blende, la galène, le mispickel, la molybdénite et le wolfram.

Le quartz, la muscovite et la topaze n'éprouvent aucun changement de poids quand on les chauffe, dans l'hydrogène, dans les conditions des expériences précédentes, ainsi que je m'en suis assuré : ils ne gênent donc pas. Quant aux autres minéraux, on peut les éliminer en traitant successivement, et à plusieurs reprises, le mélange porphyrisé par l'eau régale à chaud, par l'eau chaude, par une solution de tartrate neutre d'ammonium (pour éliminer un peu de sulfate de plomb) et, finalement, par l'ammoniaque et l'eau, pour dissoudre les anhydrides molybdique et tungstique. Cette séparation présente, il est vrai, des difficultés pratiques, surtout à cause des filtrations qu'il ne faut faire qu'après dépôt complet des liqueurs, parce que les corps porphyrisés, en suspension, passent au travers des meilleurs papiers à filtrer. La cassitérite ne perd pour ainsi dire rien de son poids, lorsqu'on la chauffe avec l'eau régale. Ainsi, en chauffant pendant 3 jours, vers 50 degrés, 1 gr. 9564 de cassitérite calcinée, préalablement soumise à la série des traitements précédents, avec 12 à 15 cc. d'eau régale (2 vol. HCl fum. et 1 vol. AzO^3H à 36° B.) et en renouvelant le liquide tous les jours, j'ai retrouvé un résidu insoluble qui, après calcination, pesait 1 gr. 9558 ; dans la partie soluble, j'ai trouvé 0 mgr.4 de SnO^2 et 0 mgr.3 de Fe^2O^3.

Afin de m'assurer jusqu'à quel point on pouvait compter sur

l'exactitude des résultats obtenus dans le cas, particulièrement incommode, où le mélange contient de la galène et du wolfram, j'ai fait un mélange des trois minéraux porphyrisés suivants : cassitérite à 99,08 SnO^2, 0 gr. 5859 ; galène (1), 0 gr. 4532 ; wolfram (2), 0 gr. 3993, que j'ai soumis, à trois reprises différentes, à la série des traitements indiqués plus haut. Finalement, le résidu, préalablement calciné au rouge, a été soumis à l'action de l'hydrogène. La perte de poids fut trouvée égale à 0 gr. 1239, ce qui correspond à 31.9 p. 100 d'étain dans le mélange, alors qu'il y en avait réellement 31.78 : l'accord est donc très satisfaisant.

Après chauffage dans l'hydrogène du minerai épuisé, on peut traiter le résidu par l'acide chlorhydrique fumant et soumettre la solution à l'analyse en y dosant l'étain à l'état de bioxyde, après précipitation à l'état de sulfure, traitement par le sulfure de sodium, etc.; c'est ainsi qu'on a fait l'analyse des cassitérites employées dans ce travail.

II. — J'ai cherché à appliquer à la stannine, c'est-à-dire au minerai d'étain sulfuré, la méthode de dosage de l'étain, applicable à la cassitérite, qu'on vient de décrire.

A cet effet, la stannine porphyrisée était calcinée au rouge sombre dans un moufle ; puis, après traitement du résidu par un peu d'acide nitrique, séchage et recalcination, on traitait de nouveau par l'acide nitrique ; on desséchait à 110 degrés, et l'on épuisait successivement par l'acide nitrique dilué et l'eau régale. Le résidu ainsi obtenu aurait dû être uniquement composé de bioxyde d'étain, de quartz et de silicates inattaquables dans les traitements précédents. En réalité, ce résidu renfermait toujours une petite quantité d'oxyde ferrique, que je n'ai jamais réussi à éliminer complètement, même en répétant les traitements à l'eau régale. Ainsi, dans une expérience, 1 gr. 4414 de stannine fournirent un résidu pesant, après calcination au rouge, 0 gr. 4865, dont 0 gr. 4837 perdirent 0 gr. 1036 de leur poids

(1) Après traitement par l'eau régale, etc., 1 gr.671 de cette galène laissèrent un résidu pesant 0 gr. 0586, qui ne perdit rien de son poids dans l'hydrogène, au rouge.

(2) Bel échantillon dont la densité a été trouvée égale à 7.13 et dont l'analyse m'a donné :

TuO^3 sol. AzH^3	74.67
Partie insol. AzH^3	1.22
FeO	11.07
MnO	12.12
CaO	1.26
	100.34

dans l'hydrogène : ce qui correspondrait à une teneur en étain de 26.77 p. 100. Or, l'étude des différents liquides provenant des traitements de la stannine calcinée, et l'analyse des résidus après l'action de l'hydrogène et traitement par l'acide chlorhydrique, m'ont fourni, pour la composition de cette stannine, les nombres suivants, en supposant tous les métaux à l'état de sulfure :

	I	II	III
SnS^2	38.48	38.36	38.48
Cu^2S	33.72		
FeS	16.87		
ZnS	8.55		
Quartz	1.45		
	99.07		

Cette stannine renfermait donc 24.94 p. 100 d'étain, alors que l'essai cité plus haut en indiquait 26.77.

Dosage de l'étain par le procédé de Lenssen,

Par M. J.-A. Muller.

Le dosage volumétrique de l'étain à l'aide d'une liqueur d'iode est très souvent utilisé dans les laboratoires, à cause de la rapidité avec laquelle s'exécutent les opérations et de la netteté de la fin de la réaction de l'iode sur l'étain, en combinaison stanneuse alcaline.

Ce dosage — ainsi qu'on va pouvoir en juger par les chiffres cités plus loin — donne cependant, en général, des résultats un peu trop faibles, même en prenant toutes les précautions pour éviter l'oxydation des solutions stanneuses, tant pendant la dissolution de la masse métallique dans l'acide chlorhydrique que pendant le titrage.

Afin de contrôler le procédé de Lenssen, j'ai commencé par préparer de l'iode pur, en soumettant à cinq sublimations successives l'iode bi-sublimé du commerce. Pour prendre un poids déterminé de ce métalloïde, on en mettait rapidement, à l'aide d'un entonnoir, un poids, pesé approximativement, au fond d'un petit flacon bouché à l'émeri, à bouchon très légèrement vaseliné, préalablement taré, qu'on bouchait aussitôt après pour le porter sur la balance. L'iode était ensuite dissous, dans le flacon même et en évitant toute perte de vapeur, à l'aide d'une solution concentrée d'iodure de potassium pur obtenu en évaporant, dans

le vide, une solution alcoolique, parfaitement limpide, de ce sel. Enfin, la solution d'iode était étendue à un volume connu, avec de l'eau distillée bouillie et froide.

L'étain qui m'a servi dans ces expériences m'a donné, à l'analyse pondérale, la composition centésimale suivante :

Etain	99.76
Fer........................	0.13
Plomb	0.03
	99.94

Pour les titrages, ce métal était dissous dans l'acide chlorhydrique pur et concentré (10 cc.). La dissolution se faisait dans un tube à essais maintenu incliné et muni d'un bouchon en caoutchouc et d'un tube recourbé plongeant dans un petit flacon qui contenait un peu d'eau. On ne chauffait que *très modérément*, et, dès que la solution était complète, on coulait le contenu du tube et la rinçure — faite à l'eau distillée bouillie et froide — dans un grand vase conique plein d'anhydride carbonique. On ajoutait alors 80 cc. d'une solution au dixième de sel de Seignette (préparée à l'eau bouillie), puis, en plusieurs fois, assez de carbonate de soude en poudre pour obtenir une solution nettement alcaline, en ayant bien soin d'incliner le vase de façon à éviter les pertes par projections. Enfin, dans la solution limpide, on versait lentement, à l'aide de pipettes à deux traits, et en agitant, un volume de liqueur d'iode à peu près suffisant pour produire l'oxydation totale, puis, après addition d'empois, on terminait le titrage avec une burette divisée étroite.

Une expérience faite à blanc, dans les mêmes conditions, mais sans étain, m'a donné une solution qu'une goutte de liqueur d'iode colorait en bleu ; d'autre part, en ajoutant à 80 cc. de la solution de sel de Seignette 5 cc. d'une solution de chlorure stanneux titrant 1 cc. 30 d'iode, puis titrant au bout d'une heure, après addition de carbonate de soude, j'ai retrouvé un titre d'iode égal à 1 cc. 28 : le milieu dans lequel on délayait le chlorure stanneux, après la dissolution de l'étain, n'était donc ni réducteur ni oxydant.

Toutes les pesées et les jaugeages des vases ayant servi à mesurer les volumes ont été exécutés en se servant des mêmes poids vérifiés.

Voici les résultats obtenus :

Poids d'étain dissous	Volume de liq. d'iode versé	Coefficient décinorm de la liqueur (1)	Poids d'étain correspondant	Poids d'étain pour 100
gr.	cc.		gr.	
0,5286	88,66	0,9930	0,5216	98.68
0,4609	77,23	0,9940	0,4549	98.69
0,4131	69,23	0,9940	0,4077	98.70
0,4529	75,07	1,0108	0,4496	99.27
0,4054	67,24	1,0108	0,4027	99.34
0,6009	99,36	1,0108	0,5951	99.03
0,6329	104,64	1,0108	0,6267	99.02
0,6304	99,77	1,0595	0,6263	99.35

L'étain employé ayant pu contenir des traces de tungstène — difficiles à déceler directement, — j'en ai traité une certaine quantité par l'acide nitrique, puis, après lavage et dessiccation, j'ai réduit le résidu par le cyanure de potassium. En opérant avec l'étain pur ainsi obtenu, comme on l'a fait avec l'étain à 99,76 et 0,13 de fer, employé dans les expériences précédentes, le titrage m'a donné 99,31 et 99,24 au lieu de 100.

Analyse des cuivres et mattes industriels,

Par M. P. Truchot

Dans l'article que nous avons publié (*Annales de chimie analytique*, janvier 1902, p. 1), nous avons dit que, pour le dosage du cuivre et des divers autres éléments contenus dans le cuivre noir ou dans la matte, nous attaquions les 10 gr. de cuivre noir ou de matte par un mélange composé de

50 cc. AzO^3H à 36° Baumé
10 cc. SO^4H^2 à 53° »

Il est préférable de ne pas employer, pour le cuivre noir et pour la matte, des mélanges acides de même composition ; nous faisons usage des proportions suivantes :

Pour le cuivre noir...	50 cc. AzO^3H à 36° Baumé. 10 cc. SO^4H^2 à 53° »
Pour la matte........	40 cc. AzO^3H à 36° » 10 cc. SO^4H^2 à 53° »

(1) Dans ce travail, on a admis, pour le poids atomique de l'iode, le nombre 126,85, et, pour celui de l'étain, 118,5. 1 cc. de liqueur décinormale d'iode correspond ainsi à 0 gr. 005925 d'étain.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique du cuivre. — M. REPITON (*Moniteur scientifique* d'avril 1902, p. 287). — L'auteur indique les deux procédés suivants :

1° *Par le ferrocyanure de potassium.* — La solution dans laquelle on veut doser le cuivre doit être neutre, et ce métal doit être à l'état de sulfate. On porte cette liqueur à l'ébullition, et l'on y verse goutte à goutte une solution N/10 de ferrocyanure de potassium. La réaction qui se produit peut être exprimée de la manière suivante :

$$K^4FeCy^6 + 2CuSO^4 = Cu^2FeCy^6 + 2K^2SO^4$$

Pour saisir la fin de la réaction, on fait des essais à la touche au moyen d'une solution de sulfate de protoxyde de fer. Dès qu'il y a un excès de ferrocyanure de potassium, on obtient la coloration bleue caractéristique. 1 cc. de solution N/10 de ferrocyanure égale 0 gr. 0063 de cuivre métallique.

2° *Par l'acide oxalique.* — Dans la solution acétique et neutre du sel de cuivre, on précipite à chaud le cuivre par un excès d'acide oxalique de titre connu ; on laisse reposer pendant 3 heures ; au bout de ce temps, on dose l'excès d'acide oxalique par une solution de permanganate titrée. Pour établir le titre des liqueurs d'acide oxalique et de permanganate, on fait un essai avec une solution de cuivre de titre connu.

Bromure de potassium impur. — M. DEMANDRE (*Bulletin de la Société des pharmaciens de la Côte-d'Or*, 1901). — M. Demandre a eu l'occasion d'examiner un échantillon de bromure de potassium qui, lorsqu'il était additionné de deux fois son poids d'eau distillée, ne se dissolvait pas complètement ; en décantant la solution, M. Demandre a recueilli des cristaux qu'il a lavés avec une petite quantité d'eau distillée froide et qui n'étaient autre chose que du sulfate de potasse. Il a dissous ces cristaux dans l'eau distillée, et il a dosé l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte ; le calcul a permis de constater que le bromure de potassium essayé contenait près de 1 p. 100 de sulfate de potasse.

Ce bromure contenait, en outre, du carbonate et du bromate de potasse.

Recherche de l'iode et du brome dans l'urine. — M. COL (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juin 1901). — La plupart des taités d'urologie indiquent, pour la recherche clini-

que des iodures ou des bromures dans l'urine, l'emploi de l'acide nitrique *nitreux*, en présence d'un dissolvant (chloroforme ou benzine), qui s'empare du métalloïde mis en liberté par l'acide. On rend l'acide nitrique nitreux en l'exposant à la lumière solaire ou en l'additionnant d'un peu de nitrite de soude.

Or, il n'est nullement nécessaire que AzO^3H contienne des vapeurs nitreuses pour déceler la présence de l'iode ; AzO^3H pur du commerce suffit; M. Col s'en est maintes fois assuré en ajoutant à des urines une quantité d'iodure de potassium ne dépassant pas 2 centigr. pour 1 litre d'urine. M. Col ajoute même que, dans certains cas, les vapeurs nitreuses que contient AzO^3H additionné de nitrite de soude contribuent à rendre la réaction moins nette.

L'acide nitrique *nitreux* n'est nécessaire que pour la recherche du brome; mais M. Col a constaté qu'en se servant de l'acide rendu nitreux par l'exposition à la lumière solaire, la réaction n'est pas immédiate: le brome n'est mis en liberté et dissous dans le chloroforme ou la benzine qu'au bout d'une heure, quelquefois plus. Au contraire, la réaction est immédiate avec l'acide rendu nitreux par addition d'un peu de nitrite de soude.

M. Col a recherché si les vapeurs nitreuses contribuent, à elles seules, à la mise en liberté du brome; à cet effet, il a fait passer, dans une solution de bromure de potassium, un courant de bioxyde d'azote ou de vapeurs nitreuses, et il a constaté que le brome n'était mis en liberté qu'au bout d'un temps assez long, c'est-à-dire alors que l'hypoazotide s'était décomposé, au contact de l'eau, en acide nitreux et en acide nitrique ; en définitive, cette mise en liberté n'a pas lieu immédiatement ; pour l'obtenir rapidement, il faut ajouter à la liqueur un peu d'acide nitrique.

Principaux caractères de pureté du méthylarsinate de soude. — M. ADRIAN (*Soc. de thérapeutique*, séance du 12 mars 1902). — Le méthylarsinate de soude est préparé avec l'arsénite de soude ; il importe donc qu'il ne retienne pas de traces de ce sel. D'autre part, il est important d'établir les caractères permettant de le différencier d'avec le cacodylate de soude. Le tableau suivant indique les réactions qu'on obtient avec le méthylarsinate de soude, avec le cacodylate de soude, avec l'arsénite et l'arséniate de soude.

Le méthylarsinate de soude cristallise en longs prismes incolores, qui ne subissent aucune fusion sous l'influence de la chaleur, mais qui laissent dégager des composés riches en arsenic et d'odeur alliacée. Il se dissout dans deux fois environ son poids d'eau à 15 degrés ; à 80 degrés, l'eau dissout un peu plus que son poids de sel.

Il est insoluble dans l'alcool à 95 degrés ; il est moins déliques-

cent que le cacodylate de soude; il est même légèrement efflorescent.

L'eau de baryte ne doit pas donner de précipité avec le méthylarsinate de soude (absence de sulfate, de phosphate, d'arséniate et d'arsénite) ; cette propriété est commune au cacodylate de soude.

Réactifs.	Arsénite de soude.	Arséniate de soude.	Méthylarsinate de soude.	Cacodylate. de soude.
Nitrate d'argent.	Précipité jaune pâle soluble dans l'ammoniaque.	Précipité rouge brique soluble dans l'ammoniaque.	Précipité blanc soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique.	Pas de précipité.
Sulfate de cuivre.	Précipité vert pomme.	Précipité blanchâtre.	Précipité vert pâle.	Pas de précipité.
Hydrogène sulfuré	Rien en solution neutre, précipité jaune à froid en solution acide.	Rien en solution neutre, précipité jaune à chaud en solution acide.	Rien en solution neutre, précipité blanc grisâtre à chaud en solution acide.	Rien d'abord en solution neutre ou acide; au bout d'une heure, précipité jaunâtre.
Sulfhydrate d'ammoniaque.	Précipité blanc.	Rien.	Rien.	Rien.
Acide sulfurique	Rien d'abord, précipité cristallin au bout de 12 heures	Rien.	Rien.	Rien.
Nitrate de mercure..........	Précipité blanc devenant gris.	Précipité jaune.	Précipité blanc qui noircit.	Précipité blanc qui noircit.
Sulfate de magnésie additionné de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque.....	Rien d'abord, précipité blanc au bout de 12 heures.	Précipité blanc.	Rien.	Rien.
Chlorure de calcium	Précipité blanc.	Précipité blanc.	Rien à froid, précipité à 100 degrés.	Rien.
Chlorure d'or...	Réduction à chaud en liqueur acide.	Rien.	Rien.	Rien.
Acide chlorhydrique........	Rien.	Rien.	Rien.	Rien.

La réaction la plus importante est celle du nitrate d'argent. Un procédé commode, pour employer ce réactif, consiste à laisser tomber quelques gouttes de la solution de méthylarsinate de soude à examiner sur une feuille de papier à filtrer ; on verse dans le voisinage quelques gouttes de solution de nitrate d'argent ; la défectuosité du méthylarsinate de soude provenant, soit d'une altération, soit d'une mauvaise fabrication, est indiquée par la formation d'une teinte jaune clair à la rencontre des deux solutions sur le papier.

Propriétés du méthylarsinate de soude permettant de le différencier d'avec le cacodylate de soude (*Gazette des hôpitaux* du 6 mars 1902). — Le méthylarsinate disodique (arsynal, arrhénal, arrhénate de soude), dont l'emploi en thérapeutique vient d'être préconisé par M. A. Gautier, présente quelque lien de parenté avec le cacodylate de soude, son ainé ; ce dernier est le diméthylarsinate sodique, tandis que le nouveau médicament est le méthylarsinate disodique.

Le méthylarsinate de soude est blanc; il cristallise dans le système prismatique et il s'effleurit à l'air, en perdant son eau de cristallisation; desséché à 120 degrés, il n'éprouve pas de fusion jusqu'à 300 degrés ; à cette température, il se décompose sans dégager aucune odeur d'ail, et de l'arsenic métallique est alors mis en liberté.

Cristallisé dans l'eau et non desséché, il fond à 130-140 degrés.

Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, les huiles fixes, etc.

Absorbé par la bouche, il ne subit aucune réduction.

Les solutions de ce corps peuvent être stérilisées à l'autoclave sans crainte de décomposition.

Voici les caractères permettant de différencier l'arsinate et le cacodylate de soude :

Réactifs	Méthylarsinate de soude	Cacodylate de soude
Tournesol........	bleuit le papier rouge.	neutre.
Nitrate d'argent..	précipité blanc.	pas de précipité.
Sulfate de cuivre.	précipité vert-pré.	id.
Acétate neutre de plomb.........	précipité blanc.	id.
S.acétate de plomb	précipité blanc.	id.
Bichlorure de mercure	précipité rouge brique d'oxyde mercurique.	id.
Nitrate mercureux	précipité blanc.	précipité blanc devenant janne.
Chlorure de calcium...........	rien à froid, précipité blanc à chaud.	pas de précipité, ni à froid ni à chaud.
Nitrate de cobalt.	précipité violacé.	pas de précipité.
Sulfate de nickel.	précipité vert-pré	id.
Sulfate de manganèse...........	précipité couleur chair.	id.
Sulfate de fer ammoniacal	précipité vert.	id.

Présence du saccharose dans les réserves alimentaires des plantes. — M. BOURQUELOT (*Soc. de pharmacie de Paris,* séance du 5 février 1902). — M. Bourquelot a fait des recherches sur les réserves alimentaires des végétaux phanérogames (graines, rhizomes, turbercules), et il y a constamment

trouvé du saccharose; ce sucre s'y trouve quelle que soit la nature des réserves (matière grasse dans les graines de *Sterculia fœtida*, amidon dans la racine de *Tamus communis*, manno-galactane dans la graine de *Strychnos potatorum*, mannane dans la graine d'asperge, mélange d'amidon et de mannane dans le tubercule de *Loroglossum hircinum*, amyloïde dans la graine de pivoine).

Caractérisation du sang humain par les sérums précipitants. — MM. LINOSSIER et LEMOINE (*Académie de médecine*, séance du 25 mars 1902). — Nous avons, aussi complètement que possible, mis nos lecteurs au courant de tout ce qui a été publié concernant la propriété que possède le sérum des animaux auxquels on a injecté du sérum de sang humain de produire un précipité lorsqu'on le met au contact du sang humain, alors qu'on n'observe aucune précipitation au contact du sang des autres animaux, ce qui permet de reconnaître le sang de l'homme d'avec celui des animaux.

MM. Linossier et Lemoine ont, eux aussi, expérimenté cette réaction, et ils ont constaté que les sérums précipitants n'ont pas la spécificité qui leur a été attribuée jusqu'ici. Dans les essais qu'ils ont faits, ils ont constaté que cette spécificité n'existe pas lorsque la solution sanguine est trop concentrée ; sans doute, la précipitation est toujours plus nette avec le sang humain, mais il se forme un précipité avec le sang d'autres animaux.

Pour éviter la cause d'erreur résultant de cette non-spécificité accidentelle, il faut ne pratiquer la réaction que sur des solutions sanguines étendues. Une solution de sérum au millième, par exemple, est toujours précipitée par le sérum actif correspondant.

Cause d'erreur dans la recherche des diastases. — M. POZZI-ESCOT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 24 février 1902). — On sait que les oxydases et d'autres diastases communiquent une couleur bleue à l'émulsion blanche de teinture de résine de gaïac dans l'eau, lorsqu'on ajoute à cette émulsion quelques gouttes d'eau oxygénée.

Dans des recherches faites par lui sur la catalase, M. Oscar Loew a montré que cette diastase, quoique décomposant énergiquement l'eau oxygénée, n'exerce aucune action oxydante sur l'acide gaïaconique. Il en est de même de la diastase de l'*Aspergillus orizæ* et de celle du *Penicillium glaucum*.

Dans ses études sur les *hydrogénases*, M. Pozzi-Escot a montré que ce groupe de diastases est identique avec la catalase de M. Oscar Loew et ne donne pas la coloration bleue avec la teinture de gaïac en présence de l'eau oxygénée ; il a cherché l'explication de cette anomalie, et il l'a trouvée dans l'action réductrice des *hydrogénases* sur le gaïacosonide, ainsi qu'il résulte de faits

observés par lui avec la levure basse de brasserie. Il s'ensuit que la teinture de gaïac ne peut donner aucune indication dans les cas où l'on se trouve en présence d'hydrogénases.

De ces considérations il résulte, d'une part, qu'un certain nombre de travaux publiés sur les diastases et leur localisation dans les cellules spéciales perdent de leur valeur, si l'on considère que ces faits ont été établis à l'aide de réactifs colorés sur lesquels agissent les hydrogénases et qu'on n'a pas tenu compte de cette action, et, d'autre part, que les hydrogénases sont très abondantes dans le monde vivant.

Réaction permettant d'identifier les aloès. — M. LÉGER (*Soc. de pharmacie de Paris*, séance du 5 février 1902). — M. Léger identifie les divers aloès au moyen du bioxyde de sodium ; la solution de l'aloès, au contact de ce corps, perd sa coloration jaune et passe au brun, puis au rouge-cerise. L'aloès du Natal, seul, ne donne pas cette coloration.

M. Léger attribue la coloration en question à l'émodine que contiennent les aloès.

Au moyen de la réaction de Klunge, qui consiste à traiter une solution d'aloès par le sulfate de cuivre et à ajouter ensuite un peu de chlorure de sodium et d'alcool, on différencie les aloès à barbaloïne d'avec les aloès à isobarbaloïne ; ces derniers sont les seuls à donner la coloration rouge caractéristique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage colorimétrique de l'acide borique. — A. HEDEBRAND (*Zeit. f. Unt. d. Nahr. u. Genuss.*, 1902). — On emploie, pour effectuer ce dosage, la curcumine et l'on opère avec des solutions alcooliques et très acides. On extrait l'acide borique des aliments, soit en agitant le produit avec de l'eau, par exemple pour la margarine, en épuisant par l'alcool dilué (2 vol. alcool et un vol. d'eau) pour les viandes, soit en calcinant, par exemple pour le lait préalablement alcalinisé. On alcalinise légèrement la solution boriquée par la soude et l'on évapore à siccité; on calcine fortement, et l'on traite les cendres blanches par de l'eau légèrement acidulée (0,5 cc. d'HCl) ; on verse la solution dans un tube à réaction, et l'on rince la capsule avec 15 cc. d'alcool ; on ajoute au liquide hydro-alcoolique 15 cc. d'HCl (D = 1.19) ; on laisse refroidir et, on ajoute exactement 0 cc 2 d'une solution à 0,1 p. 100 de curcumine; on agite ; on laisse reposer pendant une demi-heure ; on compare la coloration qui est, sui-

vant la quantité d'acide borique, légèrement brunâtre ou rose, avec une échelle colorée qu'on obtient en ajoutant, dans les mêmes conditions, des quantités déterminées d'une solution d'acide borique à 1 p. 100. Dans l'essai de comparaison, il faut tenir les tubes devant un papier blanc. La séparation du chlorure sodique ou autres sels qui se produisent dans le mélange, n'altère pas la réaction.

Présence de l'iode libre dans le nitrate du Chili. — MM W. DAFERT et Ad. HALLA (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 282). — Les auteurs ont remarqué que certains échantillons de nitrate exhalent une odeur rappelant celle de l'iodoforme; dans un échantillon, le bouchon de verre était recouvert d'une mince couche d'iode, qui s'était lentement sublimé du nitrate; on y a trouvé 0,04 p. 100 d'iodate de potassium. On n'a pas trouvé d'iodure de potassium, et la seule source d'iode était donc les iodates. Les nitrates iodés ne sont pas des engrais recommandables, et les chimistes feront bien de signaler cette particularité toutes les fois que l'analyse aura indiqué la présence de l'iode dans le produit essayé. E. S.

Dosage de l'argent dans la chalcopyrite. — MM. CLARENCE et A. GRABILL (*Engineer. and mining Journal*, 1901, p. 573). —On dissout 30 gr. de minerai dans AzO^3H dilué, employé en aussi léger excès que possible; lorsque l'attaque est terminée, on ajoute 100 cc. de SO^4H^2, et l'on chauffe jusqu'à production de vapeurs sulfuriques; on refroidit; on dilue à environ 800 cc., et l'on chauffe à l'ébullition jusqu'à dissolution complète des sulfates basiques; on ajoute une quantité suffisante d'une solution concentrée d'hyposulfite de sodium, afin de réduire tous les sels ferriques, et l'on précipite une petite quantité de cuivre par quelques cc. en excès. On fait bouillir et on laisse déposer. Lorsque la solution est limpide, on filtre; on lave le précipité; on sèche et l'on scorifie. Il faut avoir soin de ne pas précipiter trop de cuivre.

Cette méthode est très commode pour les minerais riches en cuivre. P. T.

Dosage de l'oxygène dans le cuivre. — M. L. ARCHBUTT (*Min. Indust.*, 1901, p. 228). — On prend environ 30 à 40 gr de cuivre en copeaux suffisamment petits pour passer dans un tube de 3 millimètres de diamètre; on les épuise par l'éther, afin de les dégraisser; on les dessèche à l'étuve à eau, puis sur SO^4H^2, et on les pèse dans un tube en verre d'Iéna de 205 millimètres de longueur et de 5 millimètres de diamètre, portant en son milieu

un partie renflée cylindrique de 55 millimètres de long et 31 millimètres de diamètre.

Le tube est placé au-dessus d'un brûleur Bunsen à flamme plate, dans une boîte longue en tôle de fer entourée d'amiante.

On le relie avec un appareil producteur d'hydrogène et l'on fait passer ce gaz lentement pour assurer la réduction complète de l'acide arsénieux, qui se dépose dans le tube. On maintient la température au rouge pendant une heure ; après refroidissement, on pèse de nouveau le tube. P. T.

Dosage volumétrique de l'antimoine. — MM. O. PETRICCIOLI et Dr MAX. REUTER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1901, p. 1179).—Dans un becherglas, on place de 0,5 à 5 gr., suivant la teneur en antimoine, de substance finement pulvérisée et tamisée, puis on ajoute 50 cc. d'eau chaude et 50 cc. d'HCl concentré ; on chauffe à 70 degrés, jusqu'à dissolution complète de l'antimoine, ce qui a lieu, suivant la proportion de cet élément, en 1/2 heure ou une heure ; on filtre ; on lave avec de l'eau chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée ; on porte le volume du filtratum, à environ 3/4 de litre, en ajoutant un peu d'acide tartrique ; on chauffe à 60-70 degrés, et l'on précipite l'antimoine à l'état de sulfure. Ce dernier est recueilli sur un filtre lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, et l'on fait tomber le précipité dans le vase ayant servi à la précipitation, à l'aide de l'eau chaude ; on dissout le sulfure dans environ 50 cc. d'HCl concentré et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré, ce qu'on reconnaît en ajoutant un peu d'eau froide ; en présence d'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité caractéristique rouge orangé de Sb^2S^3, et, dans le cas contraire, un trouble laiteux produit par le chlorure basique. Dans ce dernier cas, on étend d'eau jusqu'à ce que la liqueur se trouble ; on redissout le trouble formé par addition de quelques gouttes d'HCl étendu, et l'on titre à l'aide d'une solution de permanganate de potasse dont le titre a été soigneusement établi. La réaction a lieu suivant la formule :

$$5\,SbCl^3 + 16\,HCl + 2\,KMnO^4 = 5\,SbCl^5 + 2\,KCl + 2\,MnCl^2 + 8\,H^2O$$

En employant une liqueur contenant 5 gr. 27 de permanganate de potasse par litre, chaque cc. correspond à 1 p. 100 d'antimoine. C. F.

Dosage électrolytique de l'uranium. — MM. GAVIT KOLLOCK et Edg. SMITH, (*Journ. of. amer. chem. Soc.*, 1901, p. 607). — Les auteurs ont obtenu de bons résultats par l'électrolyse d'une solution d'acétate d'urane contenant une petite quantité d'acide acétique libre; les résultats ont été aussi parfaits

avec les solutions sulfuriques ou nitriques d'oxyde d'urane. L'uranium se dépose sous forme de sesquioxyde hydraté d'uranium, qui est calciné et pesé sous la forme de U^3O^8. La dilution employée était de 125 cc. pour 0 gr. 1 à 0 gr. 2 d'U^3O^8 ; la température était de 65 à 75 degrés, et la durée de l'électrolyse de 4 à 7 heures. Le courant employé, pour 107 centimètres carrés de surface de la cathode, était de 0,05 à 0,55 ampère et de 4 à 16 volts, dans les cas où l'on employait la solution acétique, et de 0,02 à 0,04 ampère et de 2 à 4 volts pour les solutions sulfuriques ou nitriques. Les auteurs ont obtenu d'excellents résultats dans la séparation de l'uranium d'avec le baryum, le calcium, le magnésium et le zinc en solutions acétiques ; la seule précaution à prendre consiste à éviter autant que possible l'évaporation de la solution électrolysée, car l'hydrate uranique a une tendance à entraîner les sels existant dans la solution, et ceux-ci ne peuvent plus être enlevés par un lavage à l'eau. Cette méthode ne peut cependant être employée pour séparer l'uranium d'avec le nickel ou le cobalt. H. C.

Dosage du chrôme, du tungstène, du phosphore et du carbone, dans les aciers. — M. A. G. MAC KENNA (*Proceed. of the Engin's Soc. of West. Pensylv.*, 1901, p. 320). — 5 gr. de l'échantillon sont dissous à chaud dans 30 cc. d'eau et 30 cc. d'HCl. Si l'on désire doser le soufre, ce dernier, qui se dégage sous forme d'hydrogène sulfuré, est absorbé dans une solution ammoniacale de chlorure de cadmium, puis évalué par titrage à l'iode.

La solution de l'acier est évaporée à siccité, avec 10 cc. d'AzO^3H concentré, reprise par 15 cc. d'HCl, puis réévaporée. Le tout est repris par 20 cc. d'HCl, étendu à 100 cc. avec de l'eau distillée, puis filtré.

La silice et l'acide tungstique, restés sur le filtre, sont calcinés et pesés. On reprend ensuite ce résidu par l'acide fluorhydrique et, par différence, on a l'acide tungstique.

Si l'acide tungstique contient du fer, on le fond avec du carbonate de soude et l'on reprend par l'eau. L'oxyde de fer ainsi trouvé est déduit du poids primitif.

Le filtratum est évaporé avec 50 cc. d'AzO^3H, jusqu'à expulsion complète de HCl ; on reprend par 200 cc. d'AzO^3H, et l'on évapore à 75 cc. avec 10 gr. de chlorate de potassium, afin de précipiter le manganèse et de convertir le chrôme en acide chromique.

Le bioxyde de manganèse est recueilli sur un tampon d'amiante, et redissous dans HCl ; les traces de fer entraînées sont précipitées, sous forme d'acétate basique, et le manganèse, reprécipité par le brôme, en solution fortement ammoniacale, est pesé.

Le filtratum est dilué à 500 cc., refroidi à 20 degrés, et l'acide

chromique est dosé par addition d'une quantité mesurée d'une solution titrée de sulfate ferreux, l'excès de ce dernier étant évalué par le permanganate de potassium.

Dosage du phosphore. — 5 gr. d'acier sont dissous dans AzO^3H et évaporés à siccité, la solution étant facilitée, dans le cas des aciers contenant plus de 1 p. 100 de chrôme, par des additions d'HCl, faites de temps en temps avant l'évaporation. La masse est redissoute dans 20 cc. d'HCl ; on évapore à siccité ; on reprend de nouveau le résidu par 20 cc. d'HCl ; la solution diluée est filtrée.

On la traite ensuite par 35 cc. d'ammoniaque ; le précipité est redissous dans 40 cc. d'AzO^3H, et le phosphore est précipité par 100 cc. de solution molybdique. On agite pendant quelques minutes et on laisse reposer pendant une heure. Le phosphomolybdate est recueilli et pesé sur un filtre taré.

Dosage du carbone. — 1 gr. 5 d'acier est dissous dans 100 cc. d'une solution à 33 p. 100 de chlorure de cuivre et de potassium, la dissolution étant facilitée par l'addition de 5 cc. d'HCl, faite après repos du mélange pendant une demi-heure. Le carbone est recueilli sur un tampon d'amiante calciné, puis brûlé dans un courant d'oxygène. L'acide carbonique produit est recueilli sous forme de carbonate de baryum, dans un tube d'absorption.

P. T.

Dosage du tungstène. — M. G. PARKER (*Mining and Metallurgy*, 1901, p. 505). — Le minerai, finement pulvérisé, est fondu dans un creuset de platine avec un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse.

On dissout dans HCl dilué, et l'on évapore à siccité à plusieurs reprises pour déshydrater la silice ; on reprend avec un mélange de 1 partie HCl et 5 parties d'eau, puis la silice et l'acide tungstique sont filtrés. Le manganèse et le fer, en solution sous forme de chlorures, peuvent être séparés par la méthode à l'acétate basique, puis titrés au permanganate de potassium. La solution filtre limpide et le lavage se fait bien en employant une eau chargée d'HCl.

Le filtre est séché, puis calciné. Le résidu est pesé, puis attaqué par l'acide fluorhydrique. La silice est déterminée par perte de poids. Le résidu est constitué par l'acide tungstique.

P. T.

Mélanges de scories Martin et de farine d'os dégélatinée comme succédanés des phosphates Thomas. — MM. W. DAFERT et PILZ (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 282). — Pour tirer parti de scories provenant de la fabrication de l'acier Martin, on les mélange avec de la poudre d'os dégélati-

née ; les auteurs ont examiné un mélange de ce genre provenant de la Silésie prussienne et ont trouvé les chiffres suivants :

Acide phosphorique total................	16,63	p. 100
Acide phosphorique soluble dans l'acide citrique..............................	14,30	—
Soit comme proportion de solubilité......	83,03	—

Extérieurement, ce produit se différencie très peu des phosphates Thomas ordinaires ; le poids spécifique (2,46) est un peu plus faible (2,9 à 3,6 pour les scories authentiques). Avec un tamis, on peut déjà opérer une séparation partielle. On peut arriver à une séparation approximative en préparant des liquides de densité appropriée, dans lesquels on fait tomber le produit suspect. E. S.

Analyses de bismuth brut et raffiné. — M. G. LUNGE (*Chemisch technische Untersuchungsmethoden*, 1900).

	AUSTRALIE		BOHÈME	BOLIVIE		PÉROU	SAXE				
Bismuth ..	94.103	96.2	99.32	99.053	99.069	92.372	99.77	99.39	99.83	99.79	99.74
Antimoine.	2.621	0.8	»	0.559	»	4.570	»	»	»	»	»
Arsenic ...	0.290	traces	»	»	»	»	»	0.255	»	»	0.011
Cuivre	1.944	0.5	traces	0.258	0.156	2.058	0.08	0.090	0.04	0.027	0.019
Plomb ...	»	2.1	0.30	»	»	»	»	»	traces	0.084	0.108
Fer	»	0.4	traces	»	»	»	traces	»	0.026	0.017	traces
Soufre....	0.430	»	»	»	»	»	0.10	»	»	traces	0.042
Argent....	»	»	0.38	0.083	0.621	»	0.05	0.188	0.075	0.070	0.066
Or........	»	»	»	»	traces	»	»	»	»	»	»
Tellure ...	»	»	»	»	0.140	»	»	»	»	»	»

P. T.

Examen des émaux et fusibilité des silicates. — MM. KOCH et SEYFERT (*The Analyst*, 1902, p. 34).— Les auteurs donnent une règle pour calculer, d'après leur composition, le coefficient de fusibilité des silicates employés dans l'émaillage du fer. Le rapport du nombre de molécules d'alumine au nombre de molécules du fondant est divisé par le rapport du nombre de molécules de silice au nombre de molécules d'alumine ; ils donnent la formule :

$$q = \frac{T^2}{173,4} FK.$$

dans laquelle :

q = coefficient de fusibilité,
T = teneur en alumine p. 100,
K = teneur en silice p. 100,
F = la somme des chiffres obtenus en divisant la proportion

centésimale des autres constituants chacun par leur poids moléculaire.

q représente le point de fusion maximum de l'émail. Avec l'aide de cette formule, il est possible de calculer l'addition ou les additions qui peuvent être faites pour hausser ou diminuer le coefficient de fusibilité suivant les besoins.

H. C.

Dosage du chrôme dans les cuirs. — M. P. SCHROEDER (*Mineral Ind.*, 1901, p. 87). — Les cendres de 3 gr. de cuir sont traitées par AzO^3H à 60 p. 100 et un peu de chlorate de potassium ; on évapore à siccité au bain-marie (la solution peut être évaporée deux fois, dans ces conditions, pour être sûr de l'oxydation du chrôme). Après dilution avec de l'eau chaude et filtration, la solution est évaporée à siccité et l'on reprend le résidu par HCl ; le chrôme, sous forme de sesquichlorure, est oxydé, selon la méthode de Clark, par le peroxyde de sodium, l'excès de peroxyde d'hydrogène étant enlevé par évaporation avec quelques gouttes d'alcool. Le résidu est traité par 25 cc. d'une solution à 10 p. 100 d'iodure de potassium et 25 cc. de SO^4H^2 au 1/5. L'iode mis en liberté est titré avec une solution décinormale d'hyposulfite de soude.

Les quantités d'oxyde de chrôme trouvées dans l'analyse de 7 échantillons différents de cuir chromé ont varié de 1.99 à 4.95 p. 100.

P. T.

Décomposition des matières alimentaires par les microorganismes. — MM. J. KONIG, A. SPIECKERMANN et W. BREMER (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 244). — Les auteurs étudient plus spécialement les décompositions subies par les matières grasses ; ils ont pris pour sujet d'étude la farine de graine de coton. Ils ont trouvé dans ce produit différentes moisissures (*Eurotium rubrum*, *Eurotium repens*, *Penicillium glaucum*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus candidus*, *Rhizopus nigricans* et des *oïdiées*) et des bactéries appartenant toutes aux groupes des bacilles du foin et des pommes de terre. La végétation des moisissures n'est active qu'avec une humidité supérieure à 14 p. 100 et elle est liée à une perte de matières organiques et à une augmentation d'eau. La perte est exclusivement subie par la graisse dans les premiers stades de la décomposition, l'humidité ne dépassant pas 20 p. 100. Quand l'humidité est plus forte, les corps extractifs non azotés sont aussi fortement attaqués, les pentosanes beaucoup moins. Les corps protéiques sont aussi attaqués par les moisissures, mais beaucoup moins ; il se forme des combinaisons azotées solubles dans l'eau, mais la décomposition ne va pas jusqu'à la formation d'ammoniaque. Une petite quantité d'azote

parait se dégager sous forme d'azote élémentaire. Les bactéries attaquent plus particulièrement les corps extractifs non azotés et les pentosanes, très peu la graisse. Les moisissures utilisent les graisses aussi bien que les acides gras concrets et liquides ; la dissociation se fait graduellement, n'atteint jamais la totalité de la graisse et est différente selon les microorganismes en activité. On a extrait des cultures d'*Aspergillus flavus* et d'*Eurotium repens* un enzyme qui donne de l'acide butyrique de la monobutyrine. Les graisses sont, pour la plus grande partie, transformées directement en acide carbonique et eau. E. S.

Teneur en oxygène des eaux polluées. — MM. J. KONIG et B. HUNNEMEIER (*Biedermans Centralblatt*, 1902, p. 124). — On admet que les poissons ne peuvent vivre dans les eaux polluées, et les auteurs ont fait des recherches pour établir quelle est la quantité minima d'oxygène que doit contenir l'eau pour permettre aux poissons d'y vivre. Ils ont fait leurs expériences avec un grand réservoir en verre, contenant 20 litres, muni de dispositifs pour prises d'eau et d'air. Les poissons (dorades, carpes et tanches) sont restés dans ce bassin jusqu'à apparition des symptômes de maladie.

On a alors prélevé des échantillons d'air et d'eau, qu'on a analysés comme on l'avait fait avant la mise en expérience. On a déterminé particulièrement la teneur en acide carbonique et en oxygène de l'air et de l'eau, ainsi que le résidu sec, l'ammoniaque, l'acide nitrique, l'acide nitreux, l'acide sulfurique et les matières organiques. On a constaté un coefficient respiratoire très élevé. Le rapport du volume de l'acide carbonique expulsé à celui de l'oxygène consommé est approximativement 2 : 1, tandis qu'il devrait être 1 : 1, si la quantité d'acide carbonique correspondait exactement à celle de l'oxygène consommé. Cela peut s'expliquer, en partie, parce qu'une certaine proportion de l'oxygène provient de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique existant dans l'eau, en partie aussi parce que les poissons ont dû vivre aux dépens de corps qui peuvent donner de l'acide carbonique sans qu'il y ait prélèvement d'oxygène.

La richesse de l'eau en oxygène tomba environ au sixième de la quantité originelle ; celle de l'air rétrograda de 20,91 à 5,37 vol. p. 100 ; l'acide carbonique de l'air augmenta de 0,03 à 2,92 vol. p. 100.

Les poissons, particulièrement les carpes, qui vivent bien dans une eau non courante, peuvent subsister avec une très faible quantité d'oxygène dans l'eau. Ce n'est qu'à une teneur de 0,4 à 1,6 vol. p. 100 qu'ils périssent ou paraissent malades. Dans les conditions normales, c'est-à-dire dans une eau courante, la quantité d'oxygène nécessaire à la vie des poissons est encore plus minime.

Si l'on considère que les échanges entre les gaz dissous et l'atmosphère se font très rapidement par diffusion, on est en droit de conclure que, dans une eau courante ou tranquille, les poissons ne périssent jamais ou ne succombent que très rarement par suite de la pénurie d'oxygène dissous. E. S.

Dosage colorimétrique de l'acide nitrique dans les eaux. — M. H. NOLL (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1901, p. 1317). — L'auteur passe en revue les diverses méthodes de dosage de AzO^3H par l'indigo, la brucine ; il rappelle les méthodes de Schulze-Tiemann, d'Henriet, de Kersting, de Nicholson, de Knights, de Kostjamin, de Cazeneuve et de Défournel pour le dosage de l'azote nitrique dans les eaux.

L'auteur propose la méthode suivante :

On ajoute une solution de 0 gr. 05 de brucine dans 20 cc. de SO^4H^2 de densité 1,84 à 10 cc. de l'eau où l'on recherche l'acide nitrique. On agite rapidement, et l'on ajoute le mélange à 70 cc. de l'eau placée dans un tube de Hehner. L'eau dont on s'occupe ne doit pas contenir plus de 50 milligr. d'AzO^3H par litre, car la coloration ne serait pas nette. On prépare, d'autre part, une solution de 0 gr. 1871 de nitrate de potassium dans un litre d'eau distillée. Pour le dosage, on prend 5 cc. au minimum de cette solution, ce qui correspond à 0 milligr. 5 d'AzO^3H.

On opère comme précédemment, en ajoutant le mélange de brucine et d'eau à 70 cc. d'eau distillée. Dans le cas où l'on n'emploie que 5 cc. de solution de nitrate, il faut l'étendre à 10 cc.

On laisse les colorations se produire pendant le même temps et on les compare.

La solution de brucine doit être fraîchement préparée ou dater au plus de la veille.

Lorsque l'eau contient moins de 10 milligr. d'AzO^4H par litre, il faut réduire son volume par évaporation.

L. L.

Dosage volumétrique des nitrites dans l'urine. — M. P. GERLINGER (*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1901, p. 1250). — L'auteur étudie la méthode de Gailhat utilisant l'action d'un nitrite métallique sur une solution neutre de chlorhydrate d'ammoniaque et donnant naissance à un dégagement d'azote. L'auteur propose un appareil se composant essentiellement d'une fiole conique, communiquant, d'une part, avec un azotomètre à l'aide d'un réfrigérant à reflux, et d'autre part, avec un appareil à acide carbonique ; cette fiole est surmontée d'un entonnoir à robinet ; le réfrigérant à reflux a 15 centimètres de longueur, et le tube qui le relie à l'azotomètre est muni d'un robinet à l'émeri. On place

dans la fiole la solution de chlorhydrate d'ammoniaque bouillie ; on la chauffe jusqu'à l'ébullition, en faisant passer un courant d'acide carbonique, pour purger l'air ; on fait tomber dans cette solution un volume exactement mesuré de solution nitreuse ou d'urine, à l'aide de l'entonnoir à robinet, qu'on lave avec quelques gouttes d'eau distillée.

Le mélange d'acide carbonique et d'azote est recueilli dans l'azotomètre sur une lessive de potasse. L'appareil est lavé rapidement par le courant d'acide carbonique, et l'opération dure de 15 à 20 minutes. Du volume d'azote dégagé, ramené à 0 degré et à la pression de 760, on déduit la teneur en nitrite d'après l'équation :

$$AzH^4Cl + MAzO^2 = MCl + 2H^2O + Az^2.$$

La présence de nitrates ne gêne pas; il en est de même de l'urée celle-ci dégageant le même volume d'azote en agissant sur l'acide nitreux, qu'en dégagerait le chlorhydrate d'ammoniaque placé dans les mêmes conditions. Des essais comparatifs, faits en employant cette méthode, celle de Gailhat et le titrage par le permanganate de potasse, ont donné des résultats sensiblement concordants. L. L.

Réactif de l'albumine urinaire. — M. POLLACCI (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1901, p. 235). — Ce réactif est composé de :

Acide tartrique pulvérisé	1 gr.
Sublimé corrosif pulvérisé	5 gr.
Chlorure de sodium pur	10 gr.

Dissoudre dans 100 cc. d'eau distillée ; ajouter 5 cc. de formaldéhyde à 40 p. 100 ; mettre dans un tube à essai 2 cc. de réactif et verser à la surface, avec précaution, pour éviter le mélange, 3 ou 4 cc. de l'urine à analyser. L'albumine pathologique donne immédiatement naissance à un anneau blanc à la zone de séparation des deux liquides. L'albumine physiologique normale donne une réaction au bout de 10 à 15 minutes seulement. Sensibilité, 1/370,000. A. D.

Recherche de l'acide urique. M. le D[r] E. RIEGLER (*Wiener. med. Blättern*, 1901, p. 789). — A 5 cc. environ du liquide à examiner, on ajoute une toute petite goutte d'acide phosphomolybdique ; on agite, et l'on ajoute 10 à 15 gouttes de lessive de soude concentrée. En présence de l'acide urique ou d'urates, la liqueur prend immédiatement une coloration bleue intense.

Cette réaction est extrêmement sensible et permet de déceler

jusqu'à 0 gr. 1 d'acide urique dans 1 litre d'eau. En présence de traces de ce corps, la coloration bleue se manifeste également, mais elle disparaît au bout de quelque temps. La guanine, l'alloxane et l'alloxantine donnent aussi cette réaction.

C. F.

Sur la teneur du beurre en acides gras volatils. — M. P. VIETH (*Biedermanns Centralbatt*, février 1902, p. 125). — On sait qu'il arrive souvent que des beurres non adultérés aient un indice de Reichert-Meissl inférieur à 24. Pendant les années 1899 et 1900, l'auteur a fait toute une série d'essais comparatifs sur plusieurs beurres provenant de laiteries situées dans quatre régions différentes : l'embouchure de l'Elbe, l'embouchure du Weser, la Frise, occidentale et orientale. Dans toutes les laiteries, l'indice de Reichert-Meissl tomba, en automne, au-dessous de 25 ; pour trois d'entre elles, il descendit au-dessous de 24 et, dans deux laiteries de la Frise, il descendit au-dessous de 23. De plus, les variations et les valeurs moyennes sont restées les mêmes pendant les époques correspondantes des deux années, dans chacune des laiteries considérées. On constata les chiffres les plus élevés au printemps ; les valeurs diminuèrent alors graduellement, pour atteindre leur point le plus bas en octobre et novembre et pour remonter ensuite assez rapidement vers la moyenne.

L'époque de gestation a une grande influence sur la composition du beurre ; le chiffre de Reichert-Meissl diminue à mesure que la période de lactation avance, et il atteint son point le plus bas avec le vieux lait ; cependant l'auteur n'a pas encore pu déterminer avec certitude quelle part d'influence on doit attribuer à ce sujet aux différents facteurs capables de modifier la sécrétion lactée.

E. S.

Falsification de l'essence de bergamote. — M. D. SALVATOR GULLI (*Chemist and Druggist*, 1901, (2), p. 383). — Une nouvelle falsification de l'essence de bergamote consiste à l'additionner d'essence de térébenthine préalablement saturée de gaz chlorhydrique. Le dérivé chloré obtenu est décomposé dans la saponification par la potasse alcoolique ; on peut ajouter ainsi 5 à 10 p. 100 d'essence de térébenthine sans altérer sensiblement le poids spécifique, le pouvoir rotatoire et même le chiffre de saponification. On peut reconnaître cette fraude par la distillation fractionnée, mais on y arrive plus rapidement en évaporant à siccité, dans une capsule de platine, quelques grammes de l'essence suspecte avec de la potasse alcoolique ; après calcination, le résidu, repris par l'eau, donne les réactions des chlorures.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Méthodes d'analyse des laboratoires d'aciéries Thomas, par G. Wencelius. 1 vol. de 117 pages (Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris). — L'auteur a destiné ce volume aux aides-chimistes employés dans les laboratoires industriels. Aussi, n'y a-t-il fait figurer que les méthodes pratiques adoptées dans ces laboratoires.

Les méthodes décrites sont, par leur simplicité relative et leur exactitude suffisante, les plus facilement applicables au travail par série des grands laboratoires métallurgiques. Le travail analytique de ces laboratoires est, en effet, devenu presque mécanique, à cause du grand nombre de dosages à faire. Il existe, en Westphalie, des laboratoires où l'on effectue, en moyenne, de 380 à 400 dosages par jour (celui de Rote Erde, près d'Aix-la-Chapelle, par exemple). A Micheville, on a fait couramment 5.600 dosages par mois, et, à Differdange, 8.500, avec un personnel de six chimistes et manipulateurs seulement. Ce chiffre d'analyses correspond à un peu plus de 7 dosages par charge d'acier produit, moyenne sensiblement constante dans un grand nombre d'aciéries Thomas.

Le premier chapitre du volume est relatif à l'échantillonnage, le second à la préparation des liqueurs titrées, et le troisième aux méthodes de dosage, à l'analyse des combustibles, des minerais de fer, de manganèse, des laitiers, des fontes et des aciers, au dosage de l'acide phosphorique total et soluble des scories Thomas, etc.

Le volume de M. Wencelius est un de ceux que ne peuvent se dispenser de lire les chimistes analystes ; ils y trouveront les renseignements les plus pratiques et les plus précieux.

Les combustibles solides, liquides, gazeux (*Analyse, détermination du pouvoir calorifique*), par H.-J. Phillips, chimiste conseil du « Great Eastern Railway », traduit de l'anglais d'après la troisième édition par J. Rosset. Un vol. de 165 pages, avec 15 fig. (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). Prix : 2 fr. 75. — Les combustibles sont la base de presque toutes les industries, soit qu'elles consistent à transformer la chaleur dégagée par leur combustion en travail mécanique, comme dans les machines à vapeur, à pétrole ou à gaz, soit qu'elles aient pour objet de faire servir cette chaleur à la transformation des produits naturels en matières commerciales, comme en métallurgie. Dans tous les cas, il est indispensable de connaître la valeur exacte du combustible qu'on emploie, valeur qui dépend, non seulement de son pouvoir calorifique, mais aussi de sa composition chimique. On conçoit donc tout l'intérêt d'une analyse exacte des combustibles.

Donner les méthodes les plus simples d'analyse des combustibles solides, liquides et gazeux, et indiquer les procédés de détermination de leur pouvoir calorifique, tel est le but de ce petit ouvrage. Le livre se termine par des tableaux contenant des résultats intéressants au point de vue de la composition et de la puissance calorifique de toutes sortes de combustibles industriels, depuis la houille jusqu'au pétrole et aux gaz de gazogènes et de hauts fourneaux.

Ce livre, qui a été bien accueilli en Angleterre, où il a eu trois éditions, intéressera certainement les chimistes français, qui y trouveront d'utiles renseignements.

Les vins d'Algérie, par le Dr Evesque. 1 vol. de 156 pages avec 27 fig. et 3 planches hors texte (Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine-Dubois, Paris). Prix : 6 fr. — M. Evesque a exposé dans cet ouvrage les recherches qu'il a effectuées sur les vins d'Algérie pendant son séjour à Philippeville, où il était appelé journellement à expertiser les vins.

M. Evesque a analysé un grand nombre de vins d'Algérie ; il a constaté que ces vins ont souvent une constitution défectueuse ; il en a recherché les causes. Au cours de ses recherches, il a été amené à étudier d'une manière toute particulière l'acidité volatile des vins. Aussi, est-ce l'exposé de cette dernière question qui constitue la partie la plus originale et la plus intéressante de son travail.

M. Evesque ne s'est pas borné à effectuer le dosage des acides volatils : il a recherché quelle en est la nature. Il a appliqué, pour cela, la méthode de Duclaux. On trouvera, à la fin du volume, des courbes très soignées, montrant la manière dont se comportent à la distillation les mélanges d'acides volatils.

L'ouvrage de M. Evesque sera lu avec grand profit par les chimistes qui s'occupent des questions d'œnologie ; c'est un excellent travail, susceptible de guider les viticulteurs algériens dans une bonne voie.

X. R.

Tableaux synoptiques pour l'examen bactériologique de l'eau, par P. Goupil, pharmacien de 1re classe. 1 vol. de 72 pages avec 14 figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille). Prix du vol. cartonné : 1 fr. 50.— Ce petit volume, qui appartient à la série des Tableaux synoptiques publiés par la librairie Baillière, résume d'une manière très complète les connaissances que doivent posséder les chimistes chargés d'effectuer l'analyse bactériologique des eaux.

La première partie traite des appareils et réactifs, de la préparation des milieux de culture et des prises d'échantillon.

La seconde partie est la plus importante ; c'est la marche générale de l'analyse bactériologique ; elle donne la description de l'ensemencement des milieux de culture, de la numération des germes et de la caractérisation des principaux d'entre eux.

Enfin, l'auteur, dans la troisième partie, donne les caractères des eaux potables.

Le petit volume de M. Goupil est un excellent guide pratique pour le travail du laboratoire.

Tableaux synoptiques pour l'examen des tissus et l'analyse des fibres textiles, par le Dr C. Manget, pharmacien-major de l'armée. 1 vol. de 78 pages, avec figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille). Prix du vol. cartonné : 1 fr. 50. — Ce travail est, comme le dit le Dr Manget dans sa préface, le résumé des nombreux travaux parus jusqu'à ce jour sur le sujet traité par lui.

L'auteur passe en revue les principales fibres qu'on trouve dans le commerce. Il étudie, non seulement la nature du textile, mais il donne aussi les indications permettant de procéder à l'examen physique de la qualité et à la recherche des défauts du tissage.

On y trouvera une série de tableaux microchimiques permettant de différencier les fibres entre elles.

M. Manget, ayant remarqué que toutes les réactions indiquées par les auteurs ne se produisent pas toujours avec la netteté désirable par le fait des manipulations chimiques résultant de la teinture, a multiplié les réactions chimiques et indiqué une méthode mixte qui obvie à ces inconvénients.

Ce petit ouvrage, qui est très soigneusement fait, est donc susceptible de rendre des services aux praticiens.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Réglementation de la fabrication et de la vente de la saccharine. — En 1900, le gouvernement avait déposé, sur le Bureau de la Chambre des députés, un projet de loi concernant la réglementation de la fabrication et de la vente de la saccharine, projet qui portait que l'emploi de la saccharine ne devait être permis que pour l'usage de la thérapeutique et que la vente n'en serait faite que par les pharmaciens, qui deviendraient comptables des quantités de saccharine entrant dans leur officine.

Ce projet ayant dormi paisiblement dans les archives de la Chambre, le gouvernement s'est décidé à recourir au procédé qu'il emploie malheureusement trop fréquemment lorsqu'il tient au vote d'une loi proposé par lui, procédé qui consiste à introduire cette loi dans la loi de finances ; en procédant ainsi, le gouvernement sait parfaitement que les intéressés ne pourront pas intervenir pour faire entendre leur voix, comme ils le feraient s'il s'agissait d'une loi ordinaire, examinée par une Commission spéciale, désireuse de s'éclairer avant d'arrêter ses résolutions.

Devant la Chambre des députés, les articles de la loi de finances relatifs à la fabrication et à la vente de la saccharine n'ont soulevé aucune objection; devant le Sénat, quelques observations ont été présentées par MM. Duval et Maxime Lecomte, mais il n'en a été tenu compte que partiellement. En définitive, lesdits articles ont été votés tels que nous les publions ci-dessous, d'après le *Journal Officiel* du 30 mars 1902 :

Art. 49. — Est interdit, pour tous usages autres que la thérapeutique, la pharmacie et la préparation de produits non alimentaires, l'emploi de la saccharine ou de toute autre substance édulcorante artificielle, possédant un pouvoir sucrant supérieur à celui du sucre de canne ou de betterave, sans en avoir les qualités nutritives

Art. 50. — La fabrication desdites substances ne peut avoir lieu que dans les usines soumises à la surveillance permanente du service des contributions indirectes.

Les frais de surveillance sont à la charge des fabricants. Le décompte en sera arrêté annuellement par le ministre des finances, d'après le nombre et le traitement des agents attachés à chaque usine.

Art. 51. — Les quantités fabriquées sont prises en compte et la vente n'en peut être faite qu'à des pharmaciens pour les usages thérapeutiques ou pharmaceutiques.

En ce qui concerne les livraisons faites aux industries qui utiliseront

les substances visées à l'article 49 à des usages autres que la préparation de produits alimentaires, un règlement d'administration publique déterminera les conditions de livraison et les justifications d'emploi.

Art. 52. — Les pharmaciens sont comptables des quantités qu'ils ont reçues.

Ils devront porter sur un registre spécial, coté et paraphé, les quantités livrées en nature, celles employées pour la préparation des médicaments, avec la désignation de ces médicaments, la date, s'il y a lieu, de l'ordonnance du médecin, avec son nom et son adresse, le nom et la demeure du client à qui auront été livrés les substances en nature ou les médicaments composés avec lesdites substances.

Les infractions aux dispositions du présent article seront constatées, et les procès-verbaux dressés dans les formes prévues par les lois et règlements sur l'exercice de la pharmacie.

Art. 53. — Sera puni d'une amende de 500 fr. au moins, de 10.000 au plus :

Quiconque aura fabriqué ou livré les substances désignées à l'article 49 en dehors des conditions prévues par la présente loi ;

Et quiconque aura sciemment exposé, mis en vente ou vendu des produits alimentaires (boissons, oonserves, sirops, etc.) mélangés desdites substances.

La confiscation des objets saisis sera prononcée.

Art. 54. — Des décrets détermineront les obligations des fabricants, ainsi que les formalités à remplir pour la circulation des substances désignées à l'article 49.

Les contraventions aux dispositions des décrets pris en exécution du présent article et du paragraphe 2 de l'article 51 seront punies d'une amende de 100 à 1.000 fr.

Art. 55. — En cas de récidive, les pénalités édictées par les articles 53 et 54 ci-dessus seront doublées.

L'article 463 du Code pénal sera applicable, même en cas de récidive, aux délits prévus aux articles 53 et 54.

Le sursis à l'exécution des peines d'amende édictées par les articles 53 et 54 ci-dessus ne pourra être prononcé en vertu de la loi du 26 mars 1891.

Art. 56. — Les dispositions contenues dans les articles 49 à 55 de la présente loi sont applicables à l'Algérie et aux colonies.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne, L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche de la gélatine et de la gélose dans les confitures,

Par M. A. Desmoulière.

Les confitures bien préparées doivent leur consistance aux composés pectiques contenus dans les fruits avec lesquels elles sont fabriquées.

Aujourd'hui, le commerce des confitures artificielles étant une véritable industrie, on a cherché à communiquer la consistance de gelée à des produits ne contenant que peu ou même ne contenant pas de fruits. A cet effet, on a employé la gomme, les principes végétaux riches en mucilage, la gélatine et la gélose. C'est surtout à cette dernière substance, tout à fait inoffensive, inodore, possédant un pouvoir gélifiant considérable, que les fabricants se sont adressés.

Déjà en 1879, M. Ménier, professeur à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Nantes, signalait une falsification complète de la gelée de groseille. La préparation, à peine déguisée sous le nom de *gelée groseillée*, était uniquement composée de 30 p. 100 de glucose, acidulée d'acide tartrique, colorée par la cochenille, le tout gélatinisé par la colle du Japon. En présence de ces résultats, et après une étude approfondie, M. Ménier indiquait, pour la recherche de la gélose, un procédé basé sur ce que les algues marines, d'où elle est extraite, retiennent, pendant leur période de végétation, une proportion assez considérable de diatomées qui s'y sont incrustées. Au nombre de ces diatomées, il faut citer le *Grammatophora marina*, les *Cocconeis*, et surtout l'*Arachnoidiscus japonicus*, dont la forme est tout à fait caractéristique (1).

Actuellement encore, la méthode employée au laboratoire municipal de Paris, pour la recherche de la gélose, est la suivante :

« On soumet à la dialyse 100 gr. de confitures ; les substances « qui restent sur la membrane du dialyseur sont filtrées, ce qui « permet d'isoler la gélose insoluble ; le filtre et son contenu « sont brûlés au moyen d'un mélange de 1 partie d'acide sulfu- « rique et de 3 parties d'acide nitrique ; lorsque l'attaque est

(1) Voir *Traité des altérations et falsifications des substances alimentaires,* par MM. Villiers et Collin, p. 833, fig. 551.

« terminée, on étend d'eau, et on laisse reposer pendant vingt-« quatre heures ; on décante doucement et l'on examine le « résidu au microscope. Si l'on y découvre la présence de « l'*Arachnoidiscus japonicus*, on peut nettement conclure à la « présence de la gélose dans les confitures examinées. »

Ayant eu l'occasion de rechercher cette substance dans des confitures falsifiées, et n'ayant pas, dans plusieurs cas, rencontré la diatomée caractéristique, nous avons effectué sa recherche sur la gélose elle-même, telle qu'elle est utilisée dans le commerce. Nous avons alors constaté que, si certains échantillons ne laissaient aucun doute au sujet de la présence des diatomées en général, et de l'*Arachnoidiscus* en particulier, d'autres, au contraire, contenaient un petit nombre de carapaces siliceuses, et, parmi elles, de très rares petits débris d'*Arachnoidiscus* peu caractéristiques.

Il n'y a rien d'étonnant, dans ces conditions, que les éléments en question aient pu nous échapper dans plusieurs échantillons de confitures. Il faut admettre très probablement que la gélose nous arrive aujourd'hui dans le commerce à un plus grand état de pureté qu'autrefois.

D'autre part, nous nous sommes informé pour savoir comment on utilisait la gélose dans la préparation des confitures à bas prix, et nous avons pu nous rendre compte que, chez certains fabricants, cette substance est dissoute dans l'eau bouillante avant d'être employée et que la solution est filtrée sur des chausses feutrées au papier. Cette dernière manipulation est effectuée grâce à un courant de vapeur d'eau qui conserve à la solution une fluidité rendant possible la filtration.

En présence de ces faits, l'absence de l'*Arachnoïdiscus*, dans la recherche effectuée par le procédé de M. Ménier, devient insuffisant pour permettre de conclure.

Nous avons recherché un mode opératoire pratique, permettant de caractériser la gélose par sa propriété la plus nette : la formation d'une gelée avec l'eau, et cela après avoir éliminé des liqueurs toutes les substances capables de se gélifier. Le principe du procédé que nous conseillons est le suivant :

Après avoir détruit les mucilages par l'ébullition, séparé par la chaux les matières pectiques, et, s'il y a lieu, la gélatine par insolubilisation à l'aide du formol, le liquide est concentré par évaporation ; abandonné ensuite au refroidissement, il se prend en gelée s'il renferme de la gélose.

Deux cas sont donc à considérer, suivant que les confitures renferment ou non de la gélatine.

La recherche de la gélatine se fera par le procédé ordinairement employé, qui consiste à ajouter à 20 gr. de confitures 100 cc. environ d'alcool à 90°, en ayant soin de verser l'alcool peu à peu en agitant ; on laisse déposer pendant deux ou trois heures ; on décante doucement ; on met de côté un peu de précipité, et l'on dissout le reste dans l'eau en chauffant légèrement ; on verse la solution dans deux tubes à essais ; dans l'un de ces tubes, on ajoute quelques gouttes d'une solution de tannin ; dans l'autre, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide picrique. La gélatine donne, dans le premier tube, un précipité de tannate de gélatine ; dans le second, un précipité de picrate de gélatine. Enfin, on chauffe, dans un autre tube à essai, avec de la chaux vive, la portion de précipité mise à part. La gélatine détermine un dégagement d'ammoniaque qui bleuit le papier de tournesol, et dont l'odeur est caractéristique.

La recherche de la gélatine étant ainsi effectuée, on décèle la gélose de la manière suivante :

Premier cas : *Confitures contenant de la gélatine.* — On met 30 gr. de confitures dans une capsule en porcelaine de 250 cc. ; on ajoute 10 cc. d'eau, et l'on chauffe pendant quelques instants au bain-marie, en agitant ; lorsque le mélange est bien liquide, on retire la capsule du bain-marie, et l'on y ajoute peu à peu, en agitant, 150 cc. d'alcool à 95° ; on abandonne au repos pendant 12 heures ; on décante avec soin la liqueur surnageante, désormais inutile ; on verse, sur le précipité adhérent aux parois de la capsule, 50 cc. environ d'eau distillée ; on porte à l'ébullition pendant quelques minutes, en agitant ; on verse de l'eau de chaux jusqu'à réaction franchement alcaline au tournesol ; on fait bouillir pendant deux ou trois minutes ; on retire du feu ; on passe sur une toile fine, afin de séparer le précipité gélatineux de pectate de chaux ; on traite la liqueur limpide par une solution d'acide oxalique à 1/20, jusqu'à réaction neutre au tournesol ou très légèrement alcaline (un excès d'acide oxalique nuirait dans la suite) ; on concentre au bain-marie jusqu'à 30 cc. environ ; on verse dans la capsule 2 cc. de formol (solution du commerce) ; on agite et l'on évapore à siccité ; on reprend le contenu de la capsule par 50 cc. d'eau ; on fait bouillir pendant quelques minutes, en agitant constamment, et l'on filtre sur un filtre placé dans un entonnoir à filtration chaude. Si l'on ne dispose pas d'un entonnoir à filtration chaude, on opère avec presque autant de rapidité en filtrant sur un filtre à plis, fait de préférence avec les filtres Schleicher et Schüll, à condition de mettre l'entonnoir sur une fiole posée sur le couvercle d'un bain-marie ; on concentre au bain-marie

le filtratum, jusqu'au volume de 7 ou 8 cc. au maximum, en ayant soin d'agiter de temps en temps, de manière à redissoudre les substances qui se déposent sur les bords de la capsule; on verse dans un tube à essai, et l'on abandonne au refroidissement. Si les confitures examinées contiennent de la gélose, on obtient une gelée consistante, permettant de retourner le tube sans en renverser le contenu.

Deuxième cas : *Confitures ne contenant pas de gélatine.* — C'est le cas général, car il est évidemment très rare de rencontrer à la fois, dans les confitures, de la gélatine et de la gélose.

On opère comme précédemment, en ayant soin de concentrer la liqueur débarrassée du pectate de chaux (et traitée par l'acide oxalique) jusqu'à réduction à 50 cc. ; on filtre dans l'entonnoir à filtration chaude ou sur un filtre à plis, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, et l'on concentre au bain-marie jusqu'à réduction à 7 ou 8 cc au maximum. Le produit obtenu, mis dans un tube à essai et abandonné au refroidissement, fournit, comme précédemment, si les confitures renferment de la gélose, une gelée consistante, permettant de retourner le tube sans en renverser le contenu.

Si les confitures à examiner contiennent des fruits entiers ou des fragment de fruits, on a soin de les éliminer, soit en prélevant une portion de confitures qui en est exempte, soit en faisant bouillir avec de l'eau les confitures, passant bouillant sur une toile et concentrant le filtratum jusqu'à ce qu'une petite portion, mise sur une assiette, se prenne en gelée par le refroidissement ; on se trouve ainsi ramené au cas général.

Lorsqu'on effectue, par le procédé ci-dessus indiqué, la recherche de la gélose dans des confitures contenant du sirop de glucose du commerce, le précipité produit par l'alcool est très volumineux. Dans ce cas particulier, on a soin, pour la filtration dans l'entonnoir à filtration chaude, d'avoir un volume de liqueur de 100 cc , au lieu de 50 cc., afin d'éviter une filtration par trop lente. Disons, d'ailleurs, qu'en général on n'a pas à rechercher la gélose dans des confitures contenant du sirop de glucose, car ces confitures sont presque toujours vendues comme *confitures de fantaisie*, ce qui rend inutile la recherche de la gélose.

Etude sur le natromètre,

Par M. Démichel.

Le natromètre a été imaginé en 1844 par M. Pésier, pour doser la soude dans les potasses du commerce.

La description de sa méthode, donnée à cette époque, était

épuisée depuis longtemps ; l'auteur l'a reproduite en 1897, en donnant le mode d'emploi d'un instrument plus parfait que le premier. Il déclare, cependant, que l'ancien natromètre est resté suffisamment exact pour les besoins de la pratique industrielle, et il en a reproduit la description en appendice dans sa brochure. Celle-ci, toutefois, ne renferme aucune indication de densité ou poids spécifique correspondant aux liqueurs saturées de sulfate de potasse pur qu'il a préparées, de sorte que le natromètre est un instrument qu'il serait très difficile de reproduire exactement, si l'étalon primitif venait à disparaître.

Vers 1867, j'ai eu à m'occuper de cet aréomètre ; j'avais entre les mains un natromètre portant, avec le nom de H. Dinocourt, une échelle imprimée. Cette circonstance donnait à supposer que la correspondance des graduations était correcte, car l'impression avait nécessité un dessin sur cuivre ou sur zinc, ou tout au moins sur pierre, qui avait été fait, vraisemblablement, avec toute l'exactitude désirable. J'avais relevé un certain nombre de concordances qui suffisaient à conserver le rapport entre les deux graduations ; en voici quelques-unes :

Echelle des températures......	0	13	28	39,	etc.
Echelle des richesses en soude..	0	4	9	13,	etc.

J'avais observé que l'échelle des températures est faite en parties égales de longueur, et M. Pésier le confirme dans sa notice.

J'avais trouvé que l'échelle des richesses peut être représentée avec une grande approximation par la formule

$$R = 0,2839\, t + 0,00127\, t^2$$

lorsqu'on embrasse toute l'étendue de l'échelle des t jusqu'à 100 degrés. Mais une grande partie ne présente pas beaucoup d'utilité, et, si l'on se contente de 40 degrés environ, on peut remplacer la formule ci-dessus par la suivante :

$$R = 0,2946\, t + 0,000986\, t^2$$

Exemple : si l'on fait $t = 28$, on trouve $R = 9,02$, tandis que, d'après les correspondances ci-dessus, on lisait, sur l'ancien instrument, $R = 9$: l'écart est d'ordre tout à fait négligeable.

L'aréomètre de Dinocourt ne portait aucun caractère spécial de précision et ne pouvait être considéré comme un étalon très rigoureux.

Beaucoup plus tard, j'eus à examiner un natromètre d'une autre fabrication, sur lequel je remarquai que la concordance des deux échelles n'était plus exactement celle de Dinocourt ; la

graduation était faite à la main. Je pris les poids spécifiques correspondants à deux points, et j'obtins les valeurs suivantes :

$$t = 13,\ g = 1076{,}6\ ; \qquad t = 81.50,\ G = 1156{,}8.$$

Plus récemment, avec un autre natromètre, je trouvai les deux autres correspondances :

$$t = 3{,}30,\ g = 1065{,}5\ ; \qquad t = 90.80,\ G = 1168{,}4$$

On sait que, lorsqu'un aréomètre est gradué en parties égales, il est facile de traduire toute l'échelle en poids spécifiques, pourvu que l'on connaisse ceux qui répondent à deux points donnés de la graduation aréométrique.

Les observations ci-dessus nous donnent donc le moyen d'effectuer ce calcul.

En appelant G et g les poids spécifiques observés, N le nombre de divisions égales qu'ils comprennent entre eux, n le nombre de divisions entre le point supérieur et celui dont on veut trouver le poids spécifique x, on a la relation :

$$x = \frac{\mathrm{N\,G}\,g}{\mathrm{G}\,(\mathrm{N} - n) + g\,n} = \frac{g}{1 - n\,\dfrac{(\mathrm{G} - g)}{\mathrm{G\,N}}}$$

Appliquant cette formule au premier aréomètre, il faut faire :

$$\mathrm{N} = 68.50 \text{ et } n = t - 13\ ;\ x = \frac{1076.6}{1 - 0.0010875 \times n}$$

Pour le second, on aura de même :

$$\mathrm{N} = 87.50,\ n = t - 3.30\ ;\ x = \frac{1065.5}{1 - 0.0010065 \times n}$$

J'ai effectué ces calculs, d'abord pour la valeur particulière $t = 15$, et j'ai trouvé :

par le 1er aréomètre, $x = 1078.9$;
— 2e — , $x = 1078.2$.

La différence entre ces deux résultats n'est pas grande. Cependant, si l'on observe que les valeurs G et g sont estimées à une unité de la 4e décimale, on peut trouver qu'elle est trop forte et l'on peut craindre qu'il n'y ait réellement, entre les deux natromètres, un désaccord sérieux.

Je reprends donc leur comparaison par une autre voie. Les deux expressions qui donnent les valeurs de x avec des coefficients numériques différents sont évidemment applicables aux deux instruments, car on doit trouver le même poids spécifique pour une même valeur de t. Cela est vrai pour toute l'étendue de

l'échelle et en particulier lorsque $t = 0$, c'est-à-dire pour la solution saturée de sulfate pur à zéro, origine de la graduation. Or, l'une des formules donne 1061,6, tandis qu'avec l'autre on obtient 1062,0. La différence est de même importance qu'à 15 degrés.

Cette comparaison peut être répétée encore d'une autre manière. Appliquons à l'un des natromètres la formule de l'autre et comparons le calcul aux observations.

On trouve ainsi, pour $t = 13$, $g = 1076{,}9$, au lieu de 1076,6.

Cette erreur est du même ordre de grandeur que la précédente. Pour $t = 81{,}50$, on obtient 1156,5, au lieu de 1156,8 ; la différence est moindre qu'au point inférieur.

En l'absence de toute indication densimétrique fournie par le mémoire de M. Pésier, il est impossible de décider si l'un des instruments comparés est exact ou s'ils sont tous les deux incorrects, mais les résultats sont assez concordants pour qu'il soit permis de regarder leurs moyennes comme exactes, à moins d'une demi-unité près du 3e ordre. Nous prendrons donc pour zéro le poids spécifique 1061,8 et, pour le point 81,50, le poids spécifique 1156,7 ; il en résultera, pour la formule générale du natromètre :

$$x = \frac{1061.8}{1 - n\,\dfrac{94{,}9}{116{,}7 \times 81{,}50}} = \frac{1061{,}8}{1 - 0010069 \times n}$$

Les valeurs de x ainsi obtenues seront ainsi exactes au même degré d'approximation.

J'ai trouvé plus haut, pour poids spécifique de la solution saturée de sulfate de potasse pur à 15 degrés, deux nombres assez voisins. On lit, dans l'*Agenda du chimiste*, que cette solution a pour densité 1083,05 ; celle-ci paraît être rapportée à l'eau à 15 degrés ; pour la rendre comparable aux poids spécifiques précédents, il faut la multiplier par 0,99916, ce qui donne 1682,14, soit une différence de 3 à 4 unités avec les résultats déduits des deux aréomètres comparés. La table de l'*Agenda,* reproduite dans l'*Encyclopédie chimique de Fremy,* est due à Gerlach.

Dans sa brochure de 1897, M. Pésier se plaint que beaucoup de chimistes ne se sont pas rendu compte des conditions nécessaires à l'obtention des liqueurs saturées exactement, et il attribue à cette cause des erreurs commises dans l'application de sa méthode. Peut-on admettre que telle est aussi la source de la différence entre le poids spécifique d'après Gerlach et celui déduit du natromètre ?

Cette note n'a pas pour but de résoudre cette difficulté, mais

de montrer qu'il suffit de connaître les poids spécifiques exacts de deux solutions saturées à des températures très différentes pour qu'il soit possible de reconstituer l'instrument et de calculer les poids spécifiques des solutions saturées à toutes les températures utiles.

Les deux natromètres comparés ci-dessus ne présentent pas toutes les garanties d'exactitude désirable pour qu'il ait lieu de faire ces calculs d'après leurs indications. Cependant, les écarts de celles-ci sont assez faibles pour qu'il soit possible de tirer encore quelques renseignements de la formule établie ci-dessus. Je retiens donc les résultats suivants :

$$t = 8, \qquad g = 1070{,}4,$$
$$t = 30, \qquad G = 1094{,}9,$$

ils vont m'être utiles dans l'examen du nouveau natromètre décrit dans la brochure de 1897.

Il diffère de l'ancien en ce qu'il ne porte plus qu'une seule échelle faite en parties égales, mais M. Pésier y a joint une table dans laquelle on trouve les richesses en soude pour toutes les observations faites aux températures comprises entre 8 et 30 degrés.

L'auteur n'a donné, pour cet instrument, comme pour l'ancien, aucune indication densimétrique, mais il a fourni, en tête de la table, les points d'affleurement de son nouvel instrument dans les solutions saturées de sulfate de potasse pur pour toutes les températures sus-indiquées.

Si l'on admet que les poids spécifiques conservés ci-dessus pour les températures de 8 à 30 degrés sont exactes, on en déduit, d'après la table :

à $t = 8$, correspondent 1.24 et $1070{,}4 = g$
à $t = 30$, — 4.00 et $1094{,}9 = G$.

Dans la formule appliquée précédemment, il faut faire N = 4,00 — 1,24 = 2.76 ; avec ces éléments la formule devient :

$$x = \frac{1070{,}4}{1 - 0{,}00811\,(n - 1{,}24)},$$ n désignant la lecture faite sur la tige.

Par exemple, pour la température de 15 degrés, la table indique que l'aréomètre marque $2{,}25 = n$; et, en faisant le calcul ci-dessus, on trouve $x = 1079{,}.2$

Ce poids spécifique est d'accord avec celui qu'a donné l'un des anciens natromètres, que, pour cette raison, on pourrait considérer comme plus exact que l'autre.

Il reste encore une difficulté à étudier, et c'est en quelque sorte une question de principe.

J'ai montré précédemment que la saturation à 15 degrés se produit d'après M. Pésier, lorsque le poids spécifique atteint 1078,5. D'après Gerlach, il serait 1082 dans les mêmes conditions. De quel côté est la vérité ? C'est un problème fort difficile à résoudre, car il n'existe aucun indice marquant de façon indubitable le phénomène de saturation.

D'après Struve, la solution de sulfate de potasse saturée à 12 degrés a une densité de 1071,6, équivalente au poids spécifique 1070,7.

La formule du natromètre donne, pour cette température, 1074,8, soit une différence *en plus* de 4,1,

D'après Kremers, à 19 degrés 5, la densité de saturation est 1090,9, équivalente au poids spécifique 1090. La formule du natromètre donne 1083,1, soit une différence *en moins* de 6,9.

On voit qu'il existe, entre ces résultats, une incohérence complète. C'est pourquoi, dans l'application de la méthode de M. Pésier, il faut s'attacher à suivre très fidèlement son mode opératoire, toute modification pouvant avoir pour conséquence, soit une sursaturation, soit une désaturation ; les résultats ne seraient plus comparables.

Les conclusions qui me paraissent ressortir naturellement de cette discussion sont les suivantes :

1° Il suffirait de déterminer les poids spécifiques très exacts des deux solutions de sulfate de potasse pur saturées à deux températures très différentes, si l'on voulait retrouver avec précision les bases du natromètre de M. Pésier. Il faudrait, en outre, que la saturation fût obtenue par le procédé même que l'auteur a décrit ;

2° Les comparaisons faites avec deux anciens instruments ne permettent pas de retrouver d'une façon absolument rigoureuse les poids spécifiques des solutions pures saturées à toutes les températures utiles. Néanmoins, les résultats obtenus permettent de croire que la formule déduite plus haut donnerait une approximation déjà très satisfaisante, car l'erreur serait vraisemblablement inférieure à une demi-unité de troisième ordre décimal.

Si l'on pouvait réunir un plus grand nombre d'instruments, de fabrication également soignée, et prendre la moyenne de leurs indications, on augmenterait évidemment le degré d'approximation. Cela est conforme aux règles du calcul des probabilités. Mais il serait évidemment plus simple et plus rapide de préparer deux liqueurs saturées à deux températures très différentes et d'en prendre les poids spécifiques, pour appliquer ensuite les formules indiquées dans ce qui précède.

Sur le dosage des diastases et en particulier sur le dosage colorimétrique des oxydases,

Par MM. Henri Alliot, directeur des laboratoires de recherches de M. G. Jacquemin, et M. Emm. Pozzi-Escot.

Au cours des récents travaux que l'un de nous a effectués sur les diastases, nous avons eu à nous occuper de très près du dosage de ces substances ; ces recherches, qui nous occupent depuis près d'un an, nous ont conduits à d'intéressantes conclusions.

Il faut distinguer, d'abord, deux dosages : celui qui est fait dans un but pratique ou industriel et celui que peut avoir à faire le chimiste s'occupant de science pure, cherchant à débrouiller le mécanisme complexe de l'action diastasique ; cette distinction, qui peut paraître subtile, n'en a pas moins un réel intérêt.

C'est surtout des oxydases dont nous nous sommes occupés. L'un de nous, dans ses recherches sur le traitement du noircissement des cidres et la manière de diagnostiquer la tendance à cette maladie dans un moût de pommes, avait songé à établir une méthode de dosage colorimétrique de la malo-oxydase, en utilisant, à cet effet, une substance oxydable, analogue à la teinture alcoolique de résine de gaïac.

L'idée qui vient immédiatement à l'esprit, lorsqu'on veut doser une oxydase, c'est de la faire agir sur un corps oxydable, dont il sera possible d'évaluer, au bout d'un temps donné, le degré d'oxydation. On sait, depuis les recherches de M. Bertrand, que les diphénols ou les amido-phénols, les révélateurs photographiques en un mot, sont aptes à subir l'action oxydasique. Dans nos recherches systématiques, nous avons cherché à mettre cette propriété à profit ; pour éviter le dosage des produits d'oxydation, nous cherchions, dans ces premières expériences, à évaluer l'oxygène absorbé. Nous avons constaté, dans ces conditions, en opérant avec de l'hydroquinone, avec des phénylènes-diamines, avec des amido-naphtols et avec d'autres corps, que, pour une même solution diastasique active, prise sous un même volume, toutes conditions semblables, l'absorption de l'oxygène, c'est-à-dire la *vitesse* de l'action oxydasique, dépend de la substance oxydable considérée. En un mot, suivant qu'on a affaire à un diphénol tel que l'hydroquinone, à une phénylène-diamine, telle que la paraphénylène-diamine, ou à un amido-naphtol, la vitesse de l'oxydation n'est pas la même ; les écarts, d'un corps à l'autre, peuvent être considérables et ne sont pas, pour un même corps, proportionnels à la masse diastasique active.

Nous avons donc renoncé à ce procédé de dosage, et nous avons essayé les procédés colorimétriques.

M. Laborde a proposé, en 1898 (1), de doser colorimétriquement l'œnoxydase des raisins et des moûts de vins, en utilisant, comme réactif, le gaïacol que contient la teinture alcoolique de résine de gaïac ; depuis, on a dit qu'il s'agissait d'une méthode de dosage exacte; c'est tout à fait faux. Nous avons voulu vérifier le fait et nous nous sommes heurtés à un échec complet.

D'abord, la réaction elle-même ne se prête qu'à l'aide de certains artifices à un dosage colorimétrique. Dans nos essais, nous débutions par la préparation d'une solution oxydasique type, dont nous établissions l'équivalence, pour un volume donné, avec une solution d'un oxydant minéral convenablement choisi. Ce premier dosage fait, il devenait généralement impossible, avec la même solution oxydasique, prise sous le même volume, toutes conditions restant les mêmes, d'obtenir des résultats concordants.

La discordance devenait complète, et il était impossible de trouver aucune proportionnalité entre les résultats, si l'on faisait varier tant soit peu les conditions expérimentales, soit comme température, soit comme substances en présence, en modérant ou en activant l'accès de l'air, en augmentant ou en diminuant la dose de liqueur diastasique active mise en jeu.

Nous avons utilisé sans plus de succès, quoique ce réactif se prête mieux au dosage colorimétrique, la phénol-phtaline, récemment proposée par MM. Kastle et Schedd (2).

La raison de ces échecs nous paraît simple et en parfait accord avec l'hypothèse formulée par l'un de nous sur la composition des diastases oxydantes : celles-ci ne sont que des auxiliaires, ne servant que de trait d'union entre un corps oxydable dans certaines conditions et un oxydant, mais nous ignorons absolument par quel mécanisme se fait cette transmission, et la quantité d'oxygène qu'elles peuvent fixer est dûe, non pas uniquement à leur masse active, mais surtout à l'énergie de cette masse active ; la manifestation de celle-ci paraît être soumise à diverses conditions accessoires qui accompagnent le phénomène et que nous n'avons pu encore débrouiller.

La règle paraît être générale; de plus en plus, les diastases, quelle que soit leur nature au point de vue physico-chimique, nous apparaissent comme des éléments chimiques, des protéïnes

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences.*
(2) *American chem. Journal,* t. XXVI, n° 6, p. 526.

particulières, abondamment pourvues de groupements fonctionnels à grande labilité. Chez les diastases oxydantes, ce groupe labil jouit sans doute d'une fonction oxydante (1).

Il nous semble que ces observations peuvent donner la clef des faits qui précèdent. On comprend qu'il serait illusoire de prétendre doser une oxydase, comme toute autre diastase, par les méthodes proposées jusqu'ici.

Au point de vue pratique, restent les évaluations qu'on fait industriellement : il s'agit là d'approximations très grossières, sur lesquelles nous ne nous étendrons pas encore, car elles touchent surtout à l'évaluation diastasique d'un malt, et nous n'avons pas eu l'occasion de vérifier si l'activité saccharifiante est sujette aux mêmes variations que l'action oxydante. Cela est plus que probable ; car, quelle que soit la nature diastasique du phénomène considéré, la diastase doit y jouer un rôle unique : celui de transmetteur d'énergie, et, quel que soit l'ordre chimique de la fonction labile qui effectue cette transmission, les faits antérieurement connus laissent prévoir que cette transmission est soumise aux mêmes règles.

De ce qui précède, il résulte que l'évaluation réelle de l'activité d'une action oxydasique est illusoire et qu'il demeure impossible d'exprimer cette donnée en unités conventionnelles.

On voit ainsi que, dans l'état actuel de nos connaissances, il est absolument impossible de tirer aucune conclusion rigoureuse, quant à la teneur en diastase oxydante d'un fruit (raisin ou pomme) ou d'un moût (vin ou cidre), en se basant simplement, comme l'avait fait M. Laborde, sur des procédés de dosage colorimétrique.

Ces faits ont été établis, non seulement avec les oxydases, mais aussi avec les *réductases* que l'un de nous a découvertes et qu'on peut évaluer avec une facilité relative, grâce à leurs propriétés catalytiques.

Sur un élément diastasique nouveau de l'urine,

Par M. M. Emm. Pozzi-Escot

L'analyse quantitative des urines est souvent moins intéressante que l'analyse immédiate, c'est à ce titre que j'ai appelé l'attention des physiologistes sur l'existence, dans l'urine et dans

(1) Il faut avoir bien présent à l'esprit que les diastases ne sont pas des substances vivantes, mais que ce sont des espèces chimiques particulièrement instables dans certaines conditions.

certaines sécrétions animales, d'une nouvelle classe de diastases : les *réductases* (1).

On sait depuis longtemps que les substances éliminées par les reins sont soumises fréquemment à des actions réductrices énergiques, attribuées généralement à des puissances d'ordre chimique ; il est aujourd'hui prouvé, par les recherches de MM. J. de Rey-Pailhade, d'Abelous et Biarnès et les nôtres, qu'il s'agit là d'actions de nature diastasique. De Rey-Pailhade a montré qu'il existe dans le rein du *philothion* ; Abélous et Gérard, y ont découvert une substance réduisant les nitrates et hydrogénant le nitro-benzol. Aucune hypothèse n'a été faite, à ma connaissance, sur le rôle joué par ces éléments diastasiques. Cela tient évidemment à ce qu'on ne connaît que depuis peu de temps l'existence des diastases réductrices (2).

Mon distingué confrère, le docteur J.-J.-A. Vandevelde, de Gand, a signalé récemment, dans l'urine de certains individus, l'existence de corps diastasiques catalyseurs ; il s'agit, en l'espèce, ainsi que je l'ai reconnu, de diastases réductrices confondues par Loew sous le nom de *catalases* et considérées à tort comme des oxydases. J'ai montré que ces éléments diastasiques proviennent des reins et passent dans les urines par suite d'une cause inconnue ou d'un accident physiologique non encore bien déterminé.

On reconnaît facilement l'existence de ces diastases dans l'urine en ajoutant à celles-ci, d'abord un antiseptique, du fluorure de sodium, puis de l'eau oxygénée ; si l'urine contient des *réductases*, l'eau oxygénée est décomposée.

Il serait intéressant de rechercher, en faisant un grand nombre d'observations, quelle est la cause de ce passage des diastases des reins dans les urines. Avis à mes confrères des hôpitaux, mieux placés que moi pour ce genre de recherches.

Laboratoire Jacquemin. Malzéville 25 mai 1902.

(1) *Sur les principes réducteurs des tissus vivants ; rôle véritable de la catalase de M. Oscar Loew ; note complémentaire sur la présence de la catalase dans les liqueurs physiologiques* (*Bull. de la Société royale de médecine de Gand*, juin 1902). Voir aussi mes communications à l'Académie des sciences, t. CXXXIV, et à la Société chimique, t. XXVII.

(2) On trouvera des détails très complets sur ces diastases dans un volume actuellement sous presse : *Etat actuel de nos connaissances sur les diastases oxydantes et réductrices* (Dunod éditeur).

Analyse industrielle des miniums ; nouveau procédé de dosage volumétrique,

Par M. E. Szterkhers (1).

Le minium est une combinaison de protoxyde et de peroxyde de plomb, où l'on distingue : le minium vrai Pb^3O^4 ou PbO^2, $2PbO$, la litharge non convertie PbO, et les impuretés (sulfate de plomb, silice, plomb non oxydé, etc.).

La qualité du minium dépend de sa richesse en peroxyde PbO^2 ou en minium vrai Pb^3O^4, et de sa pauvreté en impuretés.

D'après la formule, on voit qu'un minium théorique renferme 34,8 p. 100 de peroxyde, ce qui correspond à une composition unique de minium vrai, sans litharge, ni impuretés.

Le peroxyde de plomb peut être dosé gravimétriquement ou volumétriquement.

Le seul dosage gravimétrique employé couramment est celui par l'AzO^3H ou par l'acide acétique; nous allons le décrire, car il servira de terme de comparaison avec notre méthode.

Analyse du minium par AzO^3H. — Le minium est dissous dans AzO^3H de densité 1,2 environ ; le protoxyde se dissout et le peroxyde reste insoluble.

Mode opératoire. — 1 gr. de minium, réduit en poudre impalpable, est attaqué par 50 cc. d'eau bouillante additionnée de 1 cc. d'AzO^3H pur. On agite jusqu'à disparition de la teinte rouge, et l'on porte au bain-marie pendant 1/4 d'heure. On filtre sur filtre taré ; on lave à l'eau chaude, afin d'enlever le nitrate de plomb ; on sèche à l'étuve à 110 degrés et l'on pèse le peroxyde.

Cette méthode n'est pas rigoureusement exacte, le peroxyde se dissolvant légèrement dans AzO^3H ; mais, en opérant toujours dans les mêmes conditions, les résultats sont comparables.

On a proposé d'employer l'acide acétique, dans lequel le peroxyde est insoluble, mais la filtration est beaucoup plus difficile, et les résultats ne diffèrent que de quelques centièmes p. 100.

Dosage des impuretés. — On mélange 10 gr. de minium, 10 gr. de sucre ou d'acide oxalique, 50 cc. d'eau bouillante et 10 cc. d'AzO^3H pur. Tout se dissout, sauf les impuretés, qu'on lave et qu'on pèse sur filtre taré.

Méthodes volumétriques. — Les deux méthodes connues sont : *a.* la méthode à l'acide oxalique ; *b.* la méthode à l'iodure de potassium. Ces méthodes seront discutées plus loin.

Nouvelle méthode volumétrique au nitrite de soude. — La mé-

(1) Ce travail a paru antérieurement dans la *Revue générale de chimie* du 9 mars 1902.

thode repose sur le principe suivant : on dédouble le minium en protoxyde et bioxyde, en solution étendue et faiblement acide ; on réduit, dans ces conditions, le peroxyde par un excès de nitrite de soude, qu'on dose par le permanganate. La réaction se passe en deux phases :

1° Transformation du minium en peroxyde

$$PbO^2, 2\,PbO + 4\,AzO^3H = 2\,(AzO^3)^2Pb + 2\,H^2O + PbO^2$$

2° Réduction du peroxyde par le nitrite de soude

$$PbO^2 + 2\,AzO^3H + AzO^2Na = (AzO^3)^2Pb + AzO^3Na + H^2O.$$

Liqueurs à préparer. Nitrite de soude. — On prépare une solution à 10 gr. par litre de nitrite de soude pur, obtenu en faisant cristalliser plusieurs fois le nitrite commercial en liqueur à 50° Baumé, et essorant les cristaux à la trompe ; on conserve ce nitrite en flacons secs, bouchés hermétiquement.

Cette liqueur sert à titrer de la façon suivante une solution à 8 gr. par litre environ de permanganate :

On chauffe vers 40 degrés un mélange de 50 cc. de SO^4H^2 au 1/5 et de 300 cc. d'eau ; on y laisse couler 50 cc. de la solution de permanganate.

A l'aide d'une burette, on verse la solution de nitrite de soude jusqu'à décoloration du permanganate, en agitant fortement ; on obtient ainsi le titre de la solution de permanganate en nitrite de soude.

Mode opératoire. — On place dans une capsule 5 gr. de minium, 100 cc. d'eau bouillante et 5 à 7 cc. d'AzO^3H pur. On chauffe au bain-marie pendant 1/4 d'heure, de façon à dissoudre le protoxyde et à laisser insoluble le peroxyde, qui doit être bien noir.

On laisse refroidir vers 50 degrés ; puis, à l'aide d'une burette, on ajoute goutte à goutte un excès de nitrite de soude ; le précipité se dissout, et l'on note le nombre de cc. employés ; on titre l'excès de nitrite en ajoutant goutte à goutte la solution de permanganate jusqu'à coloration rose ; on note le nombre de cc., qu'on corrige à l'aide du titre trouvé dans la première opération. En opérant sur 5 gr., le nombre de cc. de solution de nitrite employée, multiplié par 0,693, donne le pourcentage du minium en peroxyde, 239 gr. de peroxyde correspondant à 69 gr. de nitrite.

Ce pourcentage, divisé par 0,348, donne la richesse p. 100 en minium vrai.

On sait que la couleur du minium est fonction de sa teneur en peroxyde. De là découle une classification rationnelle et méthodique des miniums au point de vue de leurs diverses qualités, en particulier du pouvoir colorant.

Si nous désignons par 100 la teneur en minium vrai du minium théorique, par 0 celle de la litharge pure, nous aurons de 0 à 100, des miniums de plus en plus purs.

Le tableau suivant montre immédiatement l'intérêt de cette classification :

	Peroxyde	Teneur en minium vrai	Litharge non convertie
	—	—	—
Minium théorique qualité extra.	34,8 p. 100	100 p. 100	0 p. 100
— bonne qualité........	30	86,0	14,0
— moyenne qualité.....	25	72,0	28,0
— pauvre...............	20	57,5	42,5
Litharge fortement miniummée.	15	43,0	57,0
— miniummée..........	10	28,7	71,3
— ordinaire.............	5	14,3	85,7
— pure................	0	0	100

Le degré de conversion de la litharge en minium sera donc représenté par le rapport de la quantité de minium vrai à 100.

Nous avons insisté sur cette considération du minium vrai, car c'est un facteur bien déterminé, qui permet de se rendre compte d'une façon nette et précise de la valeur d'un minium donné.

Dosage des impuretés. — Il s'effectue avec la liqueur ayant servi au dosage volumétrique ; on filtre, on lave et on pèse sur filtre taré.

Il existe aussi une méthode indirecte volumétrique, qui consiste à doser le plomb total à l'aide d'une solution de chromate de potasse connu. Connaissant PbO^2 et PbO total, on obtient, par différence avec 100, le chiffre des impuretés. Nous ne décrirons pas cette méthode, qui est classique. On dosera le plomb total sur la même liqueur.

Comparaison des diverses méthodes. — Pour nous rendre compte de l'exactitude de notre méthode, nous avons fait plusieurs dosages de peroxyde au moyen de la méthode par l'acide nitrique, parallèlement à celle au nitrite de soude.

Voici quelques résultats obtenus :

Echantillons	Méthode volumétrique au nitrite de soude	Méthode gravimétrique par AzO^3H	Différence
—	—	—	—
1	28,90 p. 100 de peroxyde	28,95 p. 100 de peroxyde	0,05 p. 100
2	32,90 —	32,92 —	0,02 —
3	28,80 —	29,44 —	0,36 —

L'erreur maxima affecte le chiffre des dixièmes.

a. Méthode à l'acide oxalique. — On attaque le minium par AzO^3H, et l'on titre le peroxyde par l'acide oxalique en solution légèrement acide, à l'ébullition ; l'excès d'acide oxalique est titré au permanganate de potasse.

L'ébullition de la liqueur peut donner lieu à quelques pertes ; l'oxalate de plomb formé est insoluble et masque la fin de la réaction, qui est difficile à saisir ; de plus, le permanganate est imparfaitement réduit vers la fin de l'opération, ce qui enlève à la méthode sa sensibilité. En outre, l'acide oxalique en solution étendue se conserve mal.

Dans la méthode à l'acide oxalique, il ne faut guère compter obtenir un résultat à moins de 0,5 p. 100 près.

b. Méthode à l'iodure de potassium. — Le minium est attaqué par HCl ; le chlore qui se dégage est recueilli dans une solution d'iodure de potassium ; l'iode est titré à l'hyposulfite de soude. C'est une méthode assez longue et délicate.

Remarques. — La solution de nitrite de soude doit être vérifiée de temps en temps à l'aide du nitrite pur.

La méthode volumétrique permet de faire, avec les mêmes liqueurs titrées, les dosages de minium et de nitrite (1).

Analyse des mines oranges et des litharges. — On peut doser le peroxyde dans les mines oranges et dans les litharges par la méthode au nitrite de soude.

Dosage du peroxyde. — On opère comme pour le minium.

Insoluble. — On prend 10 gr. de litharge, 50 cc. d'eau bouillante, 1 gr. de saccharose et 10 cc. d'AzO^3H ; on agite ; on filtre ; on lave et l'on pèse sur filtre taré.

Acide carbonique. — Le dosage se fait au moyen de l'appareil de Frésénius.

Plomb total. — On le dose à l'état de sulfate sur la liqueur provenant du dosage de l'insoluble.

Les nombreuses analyses de minium que nous avons faites par notre méthode et qui ont été vérifiées par la pesée nous ont conduit à choisir la méthode volumétrique au nitrite de soude.

Nous essaierons d'appliquer le pouvoir réducteur du nitrite de soude, à froid, en solution légèrement acide, à divers produits, tels que les bioxydes de manganèse et de baryum, le bichromate de potasse, et, en général, à tous les corps suroxydés.

Réaction permettant de distinguer le naphtol α du naphtol β

Par M. A. Jorissen.

Indépendamment de la détermination du point de fusion, qui permet de distinguer sûrement le naphtol β du naphtol α, on

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 97.

peut utiliser, pour caractériser ces deux produits et déceler leur mélange, diverses réactions décrites par les Pharmacopées.

Généralement, on a recours à l'action du chlorure de chaux ou du chlorure ferrique, qui, en présence du naphtol α, provoquent l'apparition d'une coloration ou d'un précipité violet que ne donne pas le naphtol β dans les mêmes conditions.

Le 1er Supplément de la Pharmacopée belge (1892) spécifie que la solution aqueuse de naphtol β, additionnée de chlorure ferrique, prend, d'abord, une teinte verdâtre et produit ensuite des flocons blancs.

D'après le Codex français, le soluté aqueux de naphtol β, saturé à chaud, ne doit pas se colorer en violet par le perchlorure de fer, qui lui donne une teinte verdâtre, tandis qu'à l'article « naphtol α », ce même recueil mentionne qu'en ajoutant du perchlorure de fer à un soluté aqueux et tiède de naphtol α, il se forme des flocons violets de dinaphtol.

« Quand, ajoutent les auteurs du Codex, on mélange 1 cc. « d'eau sucrée avec deux gouttes d'un soluté alcoolique à « 20 p. 100 de naphtol α, le liquide se trouble par précipitation « partielle du naphtol ; en additionnant ce mélange trouble « d'une ou deux fois son volume d'acide sulfurique concentré « et en agitant, il se produit aussitôt une coloration violette ; « enfin, par addition d'eau à la liqueur, il se forme un préci- « pité violet. Cette réaction, bien qu'elle ne soit pas propre « exclusivement au naphtol α, suffit cependant pour distinguer « celui-ci du naphtol β, qui ne la présente pas. »

Suivant les auteurs de la Pharmacopée britannique, une solution aqueuse de naphtol β, saturée à froid, donne un trouble blanc par l'eau de chlore ; l'addition d'un excès d'ammoniaque fait apparaître une coloration verte ou brune.

Ces auteurs ajoutent l'essai suivant, qui est emprunté à la Pharmacopée suisse :

On dissout 10 centigr. de naphtol β dans 10 cc. d'eau bouillante, puis on ajoute 10 gouttes d'une solution aqueuse de chlorure ferrique à 3 p. 100 ; il se forme un précipité qui passe au brun, mais qui ne peut prendre une coloration violette.

Enfin, l'édition de 1900 de la Pharmacopée allemande spécifie que ni le chlorure ferrique, ni la solution de chlorure de chaux ne peuvent colorer en violet la solution aqueuse de naphtol β ; quand il s'agit du premier de ces réactifs, on doit utiliser une solution aqueuse du médicament, saturée à chaud ; pour ce qui concerne le second, on emploie la solution saturée à froid.

Comme on le voit, ces divers réactifs doivent être appliqués dans des conditions spéciales, ce qui complique l'essai.

J'ai eu l'occasion de constater qu'il est beaucoup plus facile de distinguer le naphtol α du naphtol β par le procédé suivant :

Dans un tube à réaction, on introduit une pincée du naphtol à essayer ; on ajoute environ 2 cc. d'une solution aqueuse d'iode et d'iodure potassique (1), puis, un excès d'une solution aqueuse de soude caustique et l'on agite.

Dans ces conditions, le naphtol β fournit une solution limpide et non colorée, tandis que le naphtol α donne un liquide trouble, présentant une coloration violette intense.

Quand le naphtol β renferme du naphtol α, le liquide prend une teinte violacée plus ou moins accentuée.

Applications de la réaction colorée de la santonine éliminée par les urines,

Par M. Ed. Crouzel, ex-préparateur à la Faculté de Bordeaux, pharmacien à La Réole.

En procédant à l'essai de l'urine d'un enfant traité par la santonine, j'avais observé la production d'une coloration *rouge* par les alcalis (potasse, soude, ammoniaque). Je dois dire que cette réaction est signalée dans les ouvrages spéciaux.

Mais, au cours de mes expériences, j'ai découvert que cette réaction colorée est obtenue avec plus de sensibilité, au moyen de l'*hydrate de calcium concentré*. Cette base alcalino-terreuse se montre surtout comme le réactif idéal, lorsqu'on l'emploie à l'état naissant sur l'urine, ou, de préférence, sur le produit de l'évaporation de celle-ci à une basse température.

Le carbure de calcium, si commun aujourd'hui dans le commerce, est tout indiqué pour l'obtention du réactif en question.

Dans le but de donner plus de précision à mes recherches, j'ai procédé expérimentalement en absorbant moi-même 0 gr. 10 de santonine. Sous l'influence de ce médicament, l'urine est devenue d'un jaune plus foncé qu'à l'état normal et a perdu de sa transparence habituelle pour devenir laiteuse.

L'addition d'hydrate de calcium au liquide excrété a provoqué la production immédiate d'une coloration *rouge-carmin* caractéristique.

Cette réaction est à tel point sensible que 0 gr. 10 de santonine ont suffi pour la produire sur toute l'urine émise pendant

(1) On peut employer la solution généralement utilisée comme réactif des alcaloïdes.

soixante heures. La coloration de l'urine a duré une demi-heure environ, et le liquide a recouvré ensuite sa couleur jaune normale.

J'ai essayé inutilement de reproduire cette réaction par l'action de l'hydrate de calcium sur la santonine dissoute directement dans l'eau ou dans l'urine.

La réaction colorée de la santonine, modifiée au sein de l'organisme et éliminée par l'urine, présente, à mon avis, un intérêt réel, au double point de vue urologique et toxicologique.

Cette réaction peut également servir à effectuer des expériences de physiologie et de médecine expérimentale, pour apprécier, par exemple, la perméabilité fonctionnelle du rein et donner des indications sur l'état de cet organe. Elle est donc susceptible de devenir féconde dans ses applications au diagnostic des maladies du rein.

Composition d'un vin altéré par le mycoderma vini,

Par M. X. Rocques.

J'ai eu l'occasion, au cours d'une expertise, d'analyser un échantillon de vin rouge qui avait été fortement envahi par le *mycoderma vini* (fleur du vin). La bouteille qui contenait cet échantillon avait été légèrement cassée au goulot, et, comme elle était couchée, la moitié du liquide s'était répandue. Le vin qui restait dans la bouteille offrait une grande surface à l'air ; le *mycoderma vini* s'y était développé dans des conditions très favorables, puisque cette bouteille était placée dans une cave à une température de 10 à 15 degrés. Les conditions étaient, au contraire, défavorables au développement du *mycoderma aceti*, et l'examen microscopique n'en montrait pas la présence.

Au moment où le vin a été analysé, il avait un mois de séjour dans la cave où il était déposé ; comme je possédais un échantillon du même vin n'ayant subi aucune altération, j'ai pu, en analysant comparativement les deux échantillons, me rendre compte des modifications que le développement du *mycoderma vini* avait fait subir à la composition du liquide.

Voici les deux analyses :

	Vin non altéré	Vin envahi par le *mycoderma vini*
Alcool p. 100 en volume	9°3	5°7
Extrait sec à 100 degrés	18,45	16,57
Extrait dans le vide.	24,10	21,80

	Vin non altéré	Vin envahi par le *mycoderma vini*
Sucre réducteur	1,70	2,23
Sulfate de potasse	1,10	1,07
Tartre (dosage direct)	2,39	2,22
Tartre correspondant à l'acide tartrique total	3,08	2,93
Acidité en SO^4H^2 — totale	5,18	4,80
Acidité en SO^4H^2 — fixe	3,25	2,80
Acidité en SO^4H^2 — volatile	1,93	2,00

On voit que l'alcool a été fortement attaqué par le *mycoderma vini*; cet organisme oxyde l'alcool en donnant de l'acide carbonique et de l'eau.

J'ai voulu vérifier s'il s'était formé, dans le vin envahi par le *mycoderma vini*, une quantité notable d'aldéhyde. Pour cela, j'ai distillé 100 cc. de chacun des deux vins, et j'ai recueilli 10 cc., dans lesquels j'ai dosé colorimétriquement l'aldéhyde au moyen du bisulfite de rosaniline. J'ai trouvé :

	Aldéhyde par litre
Vin non altéré	0 gr. 108
Vin altéré	0 gr. 295

Il y a donc eu production d'une quantité sensible d'aldéhyde.

Les matières extractives ont subi une légère diminution; celle-ci a porté, en partie, sur la matière colorante, qui a été retenue sous forme de laque par les cellules du *mycoderma vini*. L'intensité colorimétrique du vin altéré a diminué d'environ 10 p. 100; le vin non altéré est plus violacé que le vin altéré.

Les matières réductrices ont légèrement augmenté. J'ai pensé que cette augmentation pouvait être due à l'aldéhyde éthylique, mais des essais faits au moyen d'une solution à 0 gr. 500 d'aldéhyde par litre m'ont donné un résultat négatif.

Comme on le voit, l'acide tartrique n'a pas été attaqué par le *mycoderma vini*.

Enfin, on a observé une légère diminution de l'acidité fixe. Quant à l'acidité volatile, elle n'a presque pas augmenté.

On voit, en somme, que le vin a été modifié de telle manière qu'il n'est pas possible de tirer une conclusion exacte de son analyse. Nous pouvons, à ce propos, faire remarquer que toutes les fois qu'un échantillon de vin est altéré et qu'on y constate la présence d'un ferment de maladie, on ne doit tirer des conclusions de l'analyse qu'avec la plus grande réserve.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Action du bioxyde de sodium sur les métaux de la mine du platine. — MM. LEIDIÉ et QUENNESSEN (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 5 février 1902). — M. Leidié communique à la Société le résultat des expériences qu'il a faites, en collaboration avec M. Quennessen, en oxydant les six métaux de la mine du platine par le bioxyde de sodium avec l'aide de la chaleur. Les réactions obtenues permettent de reconnaître ces divers métaux.

On prend, dans un creuset de nickel, une quantité déterminée du métal à essayer, réduit en poudre fine, et on le mélange avec cinq ou six fois son poids de bioxyde de sodium ; on chauffe doucement, jusqu'à ce que la masse, agitée avec une spatule de nickel, devienne semi-fluide ; après refroidissement, on ajoute de l'eau froide avec précaution, à cause du dégagement d'oxygène provenant de la décomposition de l'excès de bioxyde et aussi à cause de l'élévation de la température due à l'hydratation de la soude; on verse le mélange dans une éprouvette ; on laisse déposer ; on ajoute de l'eau pour délayer la liqueur et diminuer son alcalinité (sans quoi le filtre serait percé), et l'on filtre ; on a une liqueur dans laquelle se trouvent l'*osmium*, le *ruthénium*, le *palladium* et l'*iridium* et un précipité contenant le *platine* et le *rhodium*.

L'*osmium* existe dans la liqueur à l'état d'osmiate de soude, qui donne une solution jaune ; sous l'influence d'un courant de chlore, il se dégage du peroxyde d'osmium, qu'on recueille dans un récipient renfermant de l'eau glacée et qu'on caractérise par la coloration violette qui se produit au contact du nitrite de potasse et qui est due à la formation de l'osmiate de potasse.

Le *ruthénium*, qui se trouve dans la liqueur à l'état de ruthénate de soude, colore également le liquide en jaune orangé ; le traitement par le chlore le transforme en peroxyde de ruthénium, qu'on caractérise au moyen de HCl, qui donne une solution brun foncé due au sesquichlorure de ruthénium.

Le *palladium*, qui existe dans la liqueur à l'état de palladate de soude, colore aussi la solution en jaune ; celle-ci est neutralisée par HCl, additionnée d'eau régale et évaporée ; avec le chlorure de potassium, elle donne un précipité rouge rubis de chloropalladate de potasse, insoluble dans une solution saturée de chlorure de potassium.

L'*iridium* donne de l'iridate basique de soude, qui colore la solution en bleu ; celle-ci, traitée comme la solution de palladium, donne des cristaux noirs de chloro-iridate de potasse, insolubles dans une solution saturée de chlorure de potassium.

Le *platine* forme un platinate de soude insoluble dans l'eau ; on

le dissout dans HCl chaud; on évapore pour chasser la plus grande partie de l'acide; on ajoute ensuite du nitrite de soude, qui transforme en nitrite double le platine, ainsi que le nickel provenant de l'attaque du creuset; on ajoute du carbonate de soude, qui précipite le nickel et non le platine; on filtre; on traite la liqueur, qui contient le nitrite double de platine et de soude, par HCl en excès, qui forme du chloro-platinate de soude; on évapore; on reprend le résidu par l'eau; on ajoute du chlorure d'ammonium, qui donne du chloro-platinate d'ammonium jaune, insoluble dans un excès de réactif.

Le *rhodium* est transformé, comme le platine, en bioxyde insoluble dans l'eau; on le dissout dans HCl chaud; on filtre; on évapore pour chasser l'acide; on traite par le nitrite de soude, comme pour le platine; le nitrite de nickel est précipité par le carbonate de soude, qui ne précipite pas le rhodium; la solution est filtrée; le filtratum est additionné d'HCl; en chauffant, il se forme du sesquichlorure double de rhodium et de soude, dont la solution est rouge et qui ne donne pas de précipité avec le chlorure d'ammonium.

Ces résultats ont été résumés par MM. Leidié et Quennessen en un tableau qui peut servir de guide pour une analyse qualitative.

Le produit qui résulte de l'attaque du métal par le bioxyde de sodium est traité par l'eau. On obtient : *A*. une solution. *B*. un précipité.	*A*. La solution est colorée	En *jaune* plus ou moins foncé ; on la soumet à un courant de chlore à chaud	On volatilise une substance qui donne un précipité noir avec le sulfhydrate d'ammoniaque........	La solution distillée donne, par le nitrite de potasse à chaud, un osmiate violet insoluble. Pas de coloration avec HCl..	Osmium.
				La solution distillée donne une coloration brune avec HCl à chaud	Ruthénium.
			Rien ne se volatilise ; pas de précipité noir avec le sulfhydrate d'ammoniaque dans la liqueur distillée	On neutralise par HCl ; on évapore en présence d'eau régale. Cristaux rouges avec le chlorure de potassium, insolubles dans celui-ci	Palladium.
		En *bleu* ; on neutralise par HCl ; on évapore en présence de HCl avec eau régale. Cristaux noirs avec le chlorure de potassium, insolubles dans ce dernier..................................			Iridium.
	B. Le précipité est traité par HCl ; la solution est traitée par le nitrite de soude, puis par le carbonate de soude. On filtre......	Le filtratum est additionné d'HCl en excès et évaporé presque à sec ; on le reprend par l'eau..	La solution est légèrement colorée en jaune. Avec le chlorure d'ammonium, précipité jaune, insoluble dans un excès de ce sel.		Platine.
			La solution est colorée en rouge et ne précipite pas par le chlorure d'ammonium...............		Rhodium.

Acidimétrie de l'acide arsénique. — MM. ASTRUC et TARBOURIECH (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 1er juillet 1901). — Les essais que MM. Astruc et Tarbouriech ont entrepris ont porté sur une solution décinormale d'acide arsénique ; les solutions de bases alcalines, celles de baryte et de strontiane, étaient également décinormales ; celle de chaux contenait 1 gr. 60 de $Ca(OH^2)$ par litre.

Avec le méthylorange comme indicateur, l'acide arsénique se comporte exactement comme l'acide phosphorique, c'est-à-dire que, à froid comme à chaud, une molécule d'acide est saturée par une molécule de potasse, de soude et d'ammoniaque et par une demi-molécule de baryte, de strontiane ou de chaux.

Avec la phénolphtaléine, *à froid*, une molécule d'acide arsénique est neutralisée par 2 molécules de base alcaline et par 1 molécule de base alcalino-terreuse. Il n'en est pas tout à fait de même pour l'acide phosphorique, dont 1 molécule exige, pour sa neutralisation, 1 molécule 4 environ de chaux et de strontiane.

Avec la phénolphtaléine, *à l'ébullition*, une molécule d'acide arsénique est neutralisée, comme à froid, par 2 molécules de base alcaline; mais à chaud il faut 1 molécule 1/2 de chaux, de baryte ou de strontiane (au lieu de 1 molécule à froid)

Lorsqu'on désire effectuer l'acidimétrie de l'acide phosphorique, on ajoute, à la solution d'acide phosphorique ou de phosphate soit monométallique, soit bimétallique, une quantité quelconque de chlorure alcalino-terreux et un excès de solution alcaline titrée; on détermine ensuite l'excès d'alcali au moyen d'une solution acide titrée. Dans ces conditions, l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate trimétallique alcalino-terreux.

Les résultats sont différents avec l'acide arsénique; en opérant de la même façon et *à froid*, on constate, par l'addition de potasse ou de soude, la formation d'un précipité abondant et gélatineux d'arséniate trimétallique alcalino-terreux ; mais, lorsqu'on ajoute ensuite la liqueur acide, ce précipité se dissout peu à peu, de sorte que la quantité d'alcali entrant en réaction indique seulement la formation d'un arséniate bimétallique ; cette particularité ne se produit pas avec l'acide phosphorique ; il faut opérer à *la température de l'ébullition*, si l'on veut éviter cet inconvénient ; dans ce cas, l'arséniate tribasique formé prend un aspect cristallin et ne se transforme pas en arséniate bimétallique.

Titrage du méthylarsinate disodique. — M. ASTRUC (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mars 1902). — Le méthylarsinate de soude (arrhénal) se comporte comme un corps neutre au bleu Poirrier, mais il est alcalin à d'autres réactifs (hélian-

thine A, phénolphtaléine, tournesol et acide rosolique). Si l'on neutralise une solution de méthylarsinate de soude par un acide, le virage est très net pour le tournesol et l'acide rosolique, peu précis pour l'hélianthine et la phénolphtaléine ; la saturation a lieu avec une molécule d'acide monobasique. C'est sur ces données que M. Astruc base son procédé de titrage.

On prend 10 cc. d'une solution contenant 1 gr. 84 de méthylarsinate de soude pour 100 cc. d'eau ; on vérifie la réaction au bleu Poirrier ; on neutralise, suivant le cas, avec une solution décinormale alcaline ou acide ; on prend à nouveau 10 cc. de la solution titrée primitive, à laquelle on ajoute la quantité d'acide ou d'alcali indiquée par l'opération précédente ; on ajoute à cette solution quelques gouttes d'une solution d'acide rosolique, et l'on titre avec une solution décinormale d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique qu'on ajoute jusqu'à ce que la couleur ait viré du violet-rouge au jaune-paille. De la quantité de solution acide employée, on déduit la teneur en méthylarsinate de soude et le pourcentage en produit pur et sec, sachant qu'à une molécule d'acide monobasique correspond une molécule du corps.

D'après M. A. Gautier, le méthylarsinate de soude renferme deux molécules d'eau ; les deux échantillons qu'a essayés M. Astruc étaient parfaitement cristallisés avec cinq molécules d'eau, celle-ci ayant été soigneusement déterminée par dessiccation à l'étuve à 105 degrés.

On voit qu'il n'est pas inutile de déterminer la teneur en composé *pur* et *sec* des produits commerciaux, la quantité d'arsenic variant, suivant le cas, dans d'assez grandes proportions (34,09 p. 100 dans le sel à 2 H^2O et seulement 27,37 p. 100 dans le sel à 5 H^2O).

Asphyxie par le gaz des fosses d'aisance. — M. HANRIOT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 24 février 1902). — On sait que, dans certaines circonstances, des ouvriers ont trouvé une mort foudroyante en respirant les gaz des fosses d'aisance, et on a attribué ces accidents à l'hydrogène sulfuré ; M. Hanriot s'est appliqué à analyser les gaz de plusieurs fosses d'aisance, et il a constaté que la proportion d'hydrogène sulfuré contenu dans ces gaz était très faible (de 0,01 à 0,05 p. 100) ; or, d'après les expériences de MM. Brouardel et Loye, les animaux ne succombent qu'au bout de 17 à 55 minutes dans une atmosphère contenant 0,05 p. 100 d'hydrogène sulfuré ; M. Hanriot en conclut que ce n'est pas à ce gaz que doivent être attribués les accidents observés. Dans le gaz des fosses d'aisance, on trouve notamment de l'acide carbonique, dont la proportion est de 9 à 10 p. 100 dans les fosses non ventilées ; d'autre part, dans ces mêmes fosses non ventilées, la proportion d'oxygène tombe

à 3,7 p. 100, quelquefois moins. On trouve aussi, dans les gaz des fosses d'aisance, de l'ammoniaque, qui contribue à rendre irrespirable l'atmosphère de ces fosses. Il se peut aussi que de petites quantités de matières alcaloïdiques toxiques et volatiles, peut-être des composés phosphorés, se produisent pendant la putréfaction et contribuent aux accidents.

Le problème est donc fort complexe, mais le point pratique qui se dégage des analyses de M. Hanriot, c'est qu'aucun désinfectant ne saurait rendre respirable l'air vicié d'une fosse. En admettant que les désinfectants employés puissent absorber l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique et l'ammoniaque, ils sont incapables de ramener l'oxygène qui fait défaut. Le seul moyen de rendre inoffensive l'atmosphère d'une fosse est donc d'y pratiquer une ventilation énergique avant que les ouvriers y descendent.

Moyen de différencier le sang de l'homme d'avec celui des animaux. — M. le Dr BARTHE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février et mars 1902). — Nous avons signalé à nos lecteurs le procédé indiqué par MM. Wassermann et Schütze, pour différencier le sang de l'homme de celui des animaux (1) ; nous avons aussi publié les recherches faites par M. de Nobele, dans le but de contrôler les faits avancés par MM. Wassermann et Schütze, et nous avons mis en relief les modifications que l'expérimentateur belge propose d'apporter à la méthode pour la rendre d'une plus grande commodité (2). M. Barthe, s'est, à son tour, imposé la tâche de procéder à des expériences analogues, et nous sommes persuadé de rendre service à nos lecteurs en leur faisant connaître toutes les observations qui sont faites sur ce sujet, car personne ne peut nier l'importance que présente, pour la médecine légale, un procédé qui semble, jusqu'ici, permettre de reconnaître avec certitude les taches de sang humain.

Nous dirons, tout d'abord, que les auteurs, M. Barthe notamment, donnent à la méthode dont nous parlons le nom de réaction d'Uhlenhuth.

Nous rappelons ici que, d'après Wassermann et Schütze, on doit pratiquer sur un cobaye ou un lapin, à deux jours d'intervalle, cinq injections intrapéritonéales de 10 cc. de sérum humain, soit 50 cc. ; six jours après la cinquième injection, l'animal est saigné et le sérum de son sang peut être employé à l'examen des taches suspectes.

M. Barthe fait remarquer qu'il faut éviter de choisir les cobayes

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901,* p. 218.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1902,* p. 150.

pour ces injections, attendu que ces animaux succombent aux injections intrapéritonéales de sérum humain.

Pour la préparation du sérum humain, M. Barthe recueille le sang d'une saignée dans un verre conique, qui est ensuite porté à la cave pendant quarante-huit heures ; le sérum est séparé du caillot et distribué dans de petits flacons stérilisés de 5 à 10 cc. ; de cette façon, le sérum peut se conserver pendant assez longtemps à la température du laboratoire ; si le sérum est teinté, il faut le centrifuger pour séparer les globules sanguins.

Lorsqu'il s'agit de prendre du sang au lapin injecté, M. Barthe coupe avec des ciseaux le bout de l'oreille de l'animal ; on obtient ainsi, sans sacrifier le lapin, 7 à 8 cc. de sang, qui fournissent une quantité de sérum suffisante pour produire la réaction d'Uhlenhuth.

Etant donné qu'il n'est pas toujours facile de se procurer du sang humain, M. Barthe s'est demandé s'il est indispensable d'injecter 50 cc. de sérum humain pour donner au sérum du lapin injecté la propriété de précipiter le sang humain ; or, il résulte des expériences auxquelles il s'est livré que le sérum de lapin acquiert cette propriété lorsqu'on n'injecte que 30 ou 35 cc. de sérum humain (les expériences de M. Barthe ont porté sur des lapins pesant 2 k^{os} 300 et 2 k^{os} 500).

M. Barthe a encore constaté qu'en saignant une deuxième fois un des lapins injectés et en pratiquant cette deuxième saignée quinze jours après la dernière injection de sérum humain, le sérum de ce lapin donne encore la réaction d'Uhlenhuth.

M. Barthe a pris un lapin qui avait subi les cinq injections prescrites par MM. Wassermann et Schütze ; un mois après la dernière injection, il a fait à ce lapin deux nouvelles injections de 5 cc. de sérum humain, à cinq jours d'intervalle ; le sérum obtenu a donné la réaction caractéristique, ce qui prouve que le sérum d'un lapin injecté continue à être un réactif excellent, si l'on injecte à ce lapin de nouvelles et faibles doses de sérum humain.

M. Barthe a constaté qu'on peut obtenir des résultats aussi satisfaisants en substituant le sérum de placenta humain au sérum de sang humain pour les injections faites aux lapins ; toutefois, au cours de ces expériences sur du sérum de lapin injecté avec du sérum de placenta, il a observé que ce sérum de lapin donnait, à plusieurs reprises, un précipité avec le sang de bœuf, alors que la réaction eût dû être négative.

D'autres expériences de M. Barthe lui ont permis de constater que le sérum d'un lapin auquel on a injecté une dose toxique de sérum humain ne peut être utilisé pour produire la réaction d'Uhlenhuth.

Il a encore observé qu'un lapin qui a été préparé pour précipiter le sang humain, et dont le sérum a perdu ses propriétés

précipitantes, peut être inoculé avec le sérum d'un autre anima- et produire un sérum capable de précipiter le sang de ce nouvel animal.

Enfin, les taches de sang menstruel se comportent, d'après les expériences de M. Barthe, comme les taches de sang normal.

M. Barthe fait remarquer que, pour produire la réaction d'Uhlenhuth, il n'est pas indispensable d'opérer à 37 degrés ; il a opéré à une température oscillant entre 32 et 37 degrés, et il a obtenu des résultats positifs.

M. Barthe termine en faisant observer qu'il est en complet désaccord avec MM. Linossier et Lemoine (1), qui, d'après une communication faite récemment par eux à l'Académie de médecine, ont signalé certaines circonstances comme étant susceptibles de nuire à la spécificité de la réaction. Pour M. Barthe, la réaction d'Uhlenhuth a été constamment positive avec le sérum de sang humain.

Valeur comparée des principaux dissolvants de l'acide urique. — M. VICARIO (*Soc. de thérapeutique*, séance du 12 mars 1902). — M. Vicario a établi la valeur comparée des principaux dissolvants de l'acide urique en déterminant la solubilité, à une même température, des différents urates que ces dissolvants peuvent former. Les résultats qu'il a obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous, les nombres portés à ce tableau indiquant la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre une partie de l'urate correspondant :

Urates neutres minéraux	à 18 degrés	à 37 degrés
Urate neutre de chaux	1428	1353
— — de lithine	66	48
— — de potasse	43	39
— — de soude.	59	35
Urates acides minéraux		
Urate acide de soude	1136	581
— — de chaux.	575	487
— — de lithine.	388	362
— — de potasse	666	345
Urates organiques		
Urate de propylamine.	350	234
— d'éthylène-diamine.	192	141
— d'urotropine	158	45
— de pipérazine.	45	44
— de lysidine	24	17
— de diméthylpipérazine	18	16

On voit que les urates neutres de potasse, de soude et de lithine sont très solubles, mais leur instabilité empêche leur formation dans l'économie ; d'ailleurs, leur solubilité est inférieure à celle de certains urates organiques.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 185.

L'urate acide de chaux est plus soluble que l'urate neutre, contrairement à ce qui se passe pour les autres urates minéraux.

L'urate acide de potasse est plus soluble à 37 degrés que l'urate de soude et celui de lithine, d'où il résulte que le bicarbonate de potasse serait un meilleur dissolvant de l'acide urique que le bicarbonate de soude et le carbonate de lithine.

On peut encore remarquer que, à 37 degrés, l'urate acide de lithine est une fois et demie plus soluble que l'urate acide de soude.

Les urates d'urotropine et de pipérazine sont huit fois plus solubles que l'urate de lithine.

L'urate de diméthylpipérazine (base du lycétol) est vingt-trois fois plus soluble que l'urate de lithine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'azote. — M. A. HEDEBRAND (*Zeits. f. Unters. der Nahrungs u. Genuss.*, 1902, p. 61). — L'auteur rappelle que, dans la distillation de l'ammoniaque, on est obligé de rincer le tube plongeant dans la solution d'acide titré, en y faisant passer un courant de vapeur.

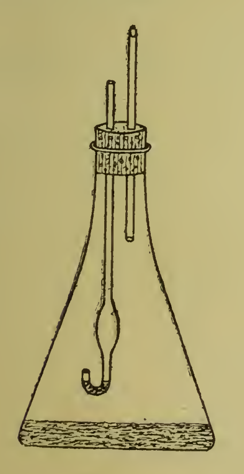


Fig. 1

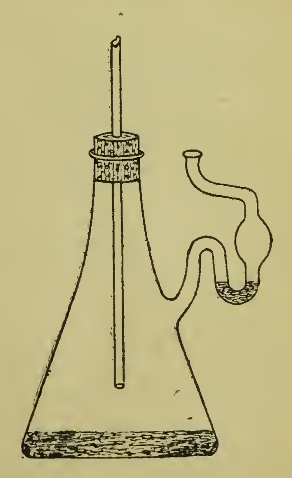


Fig. 2

L'auteur emploie, pour recueillir l'ammoniaque, l'un des dispositifs représentés par les figures ci-contre. Il recommande de préférence le dispositif représenté par la figure 2.

La fiole conique a une contenance de 700 à 800 cc.; le tube en

U a un diamètre de 9 millimètres, et la boule a un diamètre de 25 à 30 millimètres.

Avant la distillation, on place dans la fiole l'acide titré et l'on en met quelques gouttes dans le tube en U. Au moment du dégagement de l'ammoniaque, il se produit une aspiration qui déplace cet acide et empêche toute perte d'ammoniaque.

L. L.

Réaction sensible de l'ammoniaque. — M. G. COCKROFT (*Pharmaceutical Journal*, 1901, 2, p. 691.). — Un papier réactif imprégné d'une solution à 7 p. 100 de sulfate de cuivre prend, sous l'action de traces de vapeurs ammoniacales, une coloration bleue foncée.

A. D.

Analyse de la nitrocellulose. — M. G. LUNGE (*Journ. of the american chem. Soc.*, XXIII, n° 8). — *Dosage de l'azote.* — La nitrocellulose est d'abord dissoute dans SO^4H^2 concentré, et cette solution est introduite dans le voluménomètre de l'auteur. En Angleterre et en Allemagne, on exprime les résultats en azote p. 100. En France, on les exprime en cc. d'AzO (ramenés à 0 degré et à la pression de 760 millimètres) dégagé par gr. de substance.

15 cc. 95 AzO = 1 p. 100 d'azote,
1 cc. AzO = 0,0627 p. 100 d'azote.

Voici la teneur en azote des diverses nitrocelluloses :

Degré de nitration	Azote p. 100	AzO par gr. de nitrocellulose
—	—	—
Dodécanitrocellulose (ancienne trinitrocellulose)	14,16	225 cc. 53
Undécanitrocellulose	13,50	215 32
Décanitrocellulose	12,78	203 87
Ennéanitrocellulose	11,98	191 08
Octonitrocellulose (ancienne dinitrocellulose)	11,13	177 52
Heptanitrocellulose	10,19	162 53
Hexanitrocellulose	9,17	146 26
Pentanitrocellulose	8,04	128 24
Tétranitrocellulose (anciennne mononitrocellulose)	6.77	108 01

Solubilité dans l'alcool éthéré. — L'auteur emploie un mélange contenant 3 parties d'éther (D = 0,72) et 1 partie d'alcool (D = 0,81). On traite la substance, placée dans un flacon cylindrique bouché, par un volume déterminé du mélange alcool-éther. On laisse déposer, puis on prélève, avec une pipette, un volume connu de la solution, qu'on évapore à 50 degrés. On peut aussi ajouter de l'eau à la solution éthéro-alcoolique, afin de pré-

cipiter la nitrocellulose, qu'on recueille, qu'on sèche et qu'on pèse.

Examen au microscope polarisant. — Au microscope polarisant, il est possible de distinguer très nettement : 1° la cellulose non transformée, par son éclat jaune orangé, avec teintes irisées; 2° la cellulose fortement nitrée (à partir de 12,75 p. 100 d'azote), à son éclat bleu, moins intense toutefois que celui de la cellulose pure. Lorsqu'il s'agit de coton-collodion, dans lequel la structure de la fibre est modifiée jusqu'à un certain point, et qui contient davantage de cellulose inaltérée, le microscope polarisant ne donne plus d'indications. Avec 5 p. 100 seulement de cellulose non modifiée, la majeure partie du champ du microscope présente une coloration jaune, et, avec 15 p. 100 de cellulose non modifiée, les phénomènes de polarisation des fibres nitrées deviennent absolument impossibles à observer.

Dosage de la cellulose inaltérée dans les nitrocelluloses. — Le procédé indiqué par l'auteur est applicable dans le cas seulement de produits fortement nitrés. On se sert d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium, préparée en dissolvant 2 à 3 gr. de sodium métallique dans 200 cc. d'alcool à 95°. On filtre cette solution et l'on y ajoute 100 cc. d'acétone. Ce réactif n'agit pas sur la cellulose pure, même si l'on prolonge le contact pendant plusieurs heures, tandis qu'il décompose presque instantanément la nitrocellulose, avec formation d'une substance de couleur rouge-brun, soluble dans l'eau.

On opère de la manière suivante : on introduit dans une fiole d'Erlenmeyer 5 gr. de fulmicoton et 150 cc. de réactif. On chauffe pendant 20 à 30 minutes au bain-marie, à la température de 40 à 50 degrés, en agitant de temps en temps. On laisse ensuite déposer, puis on décante la solution brun-rouge. La partie insoluble est lavée à l'alcool par décantation, puis à l'eau. Le résidu, formé de cellulose, est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau bouilllante, qu'on additionne d'un peu d'HCl. On peut sécher et peser la cellulose ainsi obtenue, mais, pour plus d'exactitude, il est préférable de lui faire subir un second traitement avec 50 cc. de réactif.

Présence de l'alcool dans le lait. — M. TEICHERT (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 210). — L'auteur a examiné un lait dont l'ingestion avait provoqué la mort de veaux; l'échantillon était fortement décomposé et avait une odeur très nette d'huile de fusel. Le liquide obtenu par distillation du lait avec la vapeur d'eau avait également l'odeur d'huile de fusel et donnait la réaction de l'iodoforme. Le lait provenait de vaches affouragées avec des résidus de désucrage de mélasses (*schlempe*), du son de seigle, du tourteau de lin et de la paille d'avoine et de seigle hachée.

D'autres examens du lait de vaches et de brebis nourries avec la même schlempe ont fourni aussi la réaction de l'iodoforme, tandis que le lait des animaux ne recevant pas de ce résidu dans leur ration ne donnait pas la même réaction. Le résidu de désucrage était fortement acide et contenait, dans le distillatum, 0,9 p. 100 d'acide acétique. E. S.

Détermination analytique de la valeur fertilisante de l'azote dans le fumier. — MM. R. RIECKE, C. BLOC, TH. PFEIFFER, et O. LEMMERMANN (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 236). — Les auteurs ont recherché quels rapports existent entre la solubilité de l'azote du fumier dans la pepsine et sa valeur fertilisante, l'azote ainsi soluble étant considéré comme assimilable par les plantes. 2 gr. de matière, desséchée à 55-60 degrés et finement moulue, sont mis à digérer pendant 48 heures à la température de 36 degrés avec 500 gr de solution de pepsine ; la différence entre l'azote non solubilisé et l'azote total donne l'azote soluble. Les auteurs ont constaté que, pendant l'auto-combustion du fumier, la quantité d'azote soluble subit des augmentations ou des diminutions, sans qu'il soit possible de trouver l'explication de ces variations. Il devient donc difficile d'admettre que la quantité d'azote soluble donne une idée de la valeur fertilisante. Cependant, dans les essais de culture, on a constaté qu'il existe toujours une certaine proportionnalité entre la valeur fertilisante d'un fumier et sa teneur en azote soluble dans la pepsine après l'auto-combustion ; on ne peut fixer de règles définitives à ce sujet, car les résultats varient selon la nature du fumier, la durée d'emmagasinage et la nature du sol. E. S.

Recherche du goudron de pétrole dans l'asphalte. — MM. J. KOVAÈS et SOTET (*Chemical Review, Fett and Harz Ind.*, 1901, p. 1). — Cette méthode de recherche est intéressante, en ce sens que, fréquemment, l'asphalte est falsifié avec des goudrons de qualité inférieure.

L'échantillon est épuisé au sulfure de carbone, puis l'extrait filtré est chauffé au bain-marie à 110 degrés, pour chasser toute trace d'humidité.

1 gr. du résidu est redissous dans 2 gr. 5 de sulfure de carbone. On prépare ensuite une solution semblable avec de l'asphalte pur ; puis on mélange 1 cc. des solutions ainsi préparées avec 2 cc. 5 d'essence de térébenthine. Dans ces conditions, le goudron de houille donne une solution brun-clair et un dépôt brun, tandis que des échantillons d'asphalte de la Trinité, d'asphalte de Dalmatie, de bitume de Tataros (Hongrie) et de goudron de pétrole, donnent une solution brun foncé, sans aucun précipité.

10 cc. d'alcool absolu, ajoutés à ces solutions, donnent des précipités noirs, sauf pour la solution de goudron de houille. Les précipités, séchés à 95 degrés, ont des aspects physiques différents : celui du goudron de houille est brun-clair et pulvérulent ; celui des asphaltes est épais, brillant et noir, et les autres sont terreux et noirs.

Si l'on traite 1 gr. des solutions originales par 5 cc. d'alcool absolu, celle de goudron donne un précipité brun, tandis que les autres donnent des précipités noirs.

P. T.

Dosage du fusel dans les liquides alcooliques. — M. E. BECHMANN (*Zeits. f. Untersuch. der Nahrungs u. Genuss.*, 1901, p. 1059). — L'auteur a indiqué, il y a deux ans, un procédé pour doser le fusel dans les liquides alcooliques ; son procédé consiste essentiellement à extraire le fusel au moyen du tétrachlorure de carbone, puis à éthérifier par l'acide nitreux la solution de fusel dans le tétrachlorure. L'éther nitreux ainsi produit est dosé par le procédé Schulze-Tiemann (transformation en bioxyde d'azote par chauffage avec HCl et un protosel de fer).

L'auteur a perfectionné et simplifié le mode opératoire qu'il avait primitivement indiqué. Il opère de la manière suivante :

a) *Extraction du fusel.* — Dans une boule à décantation d'une capacité de 200 cc. environ, on introduit 20 gr. de chlorure de calcium granulé pur, puis 50 cc. de l'eau-de-vie à essayer. Cette eau-de-vie doit marquer au maximum 50°. On agite pour dissoudre le chlorure de calcium, puis on refroidit sous un courant d'eau. On ajoute 30 cc. de tétrachlorure de carbone ; on agite pendant 10 minutes au moyen de l'agitateur Recklinghausen.

On laisse reposer, puis on transvase le tétrachlorure dans une autre boule à décantation contenant 20 à 25 cc. d'eau.

On agite une seconde fois le liquide avec 20 cc. de tétrachlorure pendant 10 minutes. On décante le dissolvant et on l'ajoute à celui qui a servi au premier épuisement. On fait encore deux autres extractions, chacune avec 20 cc de tétrachlorure, qu'on agite pendant 15 minutes.

La boule à décantation, contenant 20 à 25 cc. d'eau et le tétrachlorure provenant des 4 épuisements de l'eau-de vie, est agitée pendant 5 minutes, de manière à dissoudre dans l'eau la petite quantité d'alcool éthylique entrainée par le dissolvant. Les petites portions d'alcools supérieurs entraînés par l'eau en sont enlevées en ajoutant 10 gr. de chlorure de calcium sec et en traitant deux fois par 40 gr. de tétrachlorure de carbone.

b) *Ethérification du fusel.* — La solution de tétrachlorure de carbone, qui est légèrement trouble, est additionnée d'une petite quantité de chlorure de calcium fondu, et l'on agite jusqu'à ce que le liquide soit limpide. On filtre dans un flacon bouché à l'émeri,

en versant sur un entonnoir à courte douille garni de coton de verre ; on lave avec du tétrachlorure sec. Pour faire l'éthérification, on ajoute environ 3 gr. de bisulfate de soude pulvérisé et 3 gr. de nitrite de soude. Le dégagement d'acide nitreux commence aussitôt ; on laisse en contact pendant une demi-heure, puis on filtre dans un autre flacon sur du coton de verre ; on lave avec du tétrachlorure. On ajoute à la solution 3 gr. de bicarbonate de soude pulvérisé. Lorsqu'après agitation le dégagement d'acide carbonique a cessé, on ajoute de l'eau pour dissoudre le bicarbonate en excès et l'on sépare le tétrachlorure dans un entonnoir.

c) *Saponification de l'éther nitreux et dosage du nitrite.* — L'auteur opérait primitivement le dosage de l'éther nitreux par le traitement au moyen d'un protosel de fer et d'HCl ; il mesurait le volume d'azote ainsi produit. Il a simplifié le procédé en saponifiant l'éther nitreux au moyen de SO^4H^2 et titrant l'acide nitreux par le permanganate de potasse.

La solution de tétrachlorure de carbone est agitée fortement et à plusieurs reprises avec 10 cc. de SO^4H^2 concentré ; on verse ensuite le contenu du flacon dans environ 100 cc. d'eau dans laquelle on a mis quelques fragments de glace ; on rince avec un peu d'eau glacée et l'on titre en versant dans le tout une solution de permanganate au 1/1000.

Séparation des aldéhydes. — Si l'eau-de-vie renferme des aldéhydes, il est nécessaire de les séparer. Pour cela, on agite la solution de tétrachlorure avec du bisulfite de soude. On sépare celui-ci et on lave avec de l'eau.

Dosage de la fécule. — M. A. KAISER (*Chem. Zeit.*, 1902, n° 11). — L'auteur précipite l'amidon par l'iode en présence de l'acétate de soude, qui favorise la séparation complète de l'iodure d'amidon ; on recueille celui-ci sur un filtre ; on le traite par la potasse alcoolique, qui laisse seulement l'amidon, et l'on pèse ce dernier.

On solubilise d'abord l'amidon ou on le transforme en empois. A 50 cc. de la solution amylacée, on ajoute 10 gr. d'acétate de soude ; on chauffe à 50 degrés, et l'on ajoute 25 cc. de solution d'iode (5 gr. d'iode et 10 gr. d'iodure de potassium par litre). Il doit y avoir un excès d'iode. Quand le précipité d'iodure d'amidon s'est déposé, on le recueille sur un filtre taré ; on le lave avec une solution d'acétate de soude à 3 p. 100, puis on fait passer le précipité, avec l'aide d'une pissette à alcool, dans une capsule où on le chauffe doucement avec 5 cc. de potasse alcoolique à 5 p. 100. Lorsque l'iodure d'amidon est entièrement décomposé, on rend la liqueur franchement acide en ajoutant une solution alcoolique d'acide acétique. On jette le précipité sur le filtre taré ; on le lave à l'alcool et à l'éther ; on le sèche pendant 4 heures à 120 degrés et on le pèse.

Ce procédé s'applique au dosage de l'amidon en présence de la dextrine et des sucres.

Recherche des matières colorantes artificielles dans le saucisson à l'aide du salicylate de soude. — M. Ed. SPAETH (*Zeits. für Untersuch. der Nahrungs und Genuss.*, 1901, p. 1020). — Le saucisson finement divisé est chauffé à 100 degrés, pour en séparer le plus de graisse possible. On achève de le dégraisser par épuisement à l'éther de pétrole dans un appareil de Soxhlet. La masse bien dégraissée est traitée pendant une heure au bain-marie par une solution de salicylate de soude à 5 pour 100. On sépare par décantation la liqueur, déjà colorée s'il y a présence d'une matière colorante, et l on traite de nouveau le résidu par une solution de salicylate de soude. Les deux solutions sont réunies dans un becherglas, et, après avoir acidifié par un peu de SO^4H^2, on chauffe en présence d'un peu de coton dégraissé. Il n'est pas nécessaire d'éliminer l'acide salicylique par l'éther ou le chloroforme, car il reste dissous à chaud et ne nuit pas à la fixation de la matière colorante sur le coton ; si le coton se colore, c'est un indice certain de la présence d'une matière colorante artificielle.

C. F.

Valeur fertilisante des cendres. — M. J. KONIG (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 282). — Depuis plusieurs années, on emploie, en Westphalie et dans le Bas-Rhin. un engrais potassique qui est à peu près équivalent au kaïnite et qui contient, en outre, de la chaux et de l'acide phosphorique ; cet engrais est constitué par les cendres folles des foyers industriels. L'auteur a trouvé, dans différents échantillons, de 8,65 à 10,33 p. 100 de potasse ; celle-ci est suffisamment soluble, et l'on n'a trouvé dans ces cendres aucune substance nuisible aux végétaux. La qualité des cendres folles est naturellement en relation avec la composition du charbon brûlé ; l'auteur estime que, dans les régions en question, les usines peuvent fournir toute la potasse nécessaire à l'agriculture des environs.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Essai de sémiologie urinaire, par C. VIEILLARD. — 1 vol. de 372 pages (Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine-Dubois, Paris). Prix : 6 fr. — Dans un livre intitulé : *L'Urine humaine*, M. Vieillard a fait connaître les méthodes à employer pour procéder à l'analyse chi-

mique de ce liquide, mais, lorsque le chimiste a fait une bonne analyse d'urine, lorsqu'il a indiqué la quantité des divers éléments qu'il a dosés, le médecin a le devoir de tirer de ces chiffres un enseignement ; il doit les interpréter de manière à établir un diagnostic. Pour opérer ce travail d'interprétation, il a besoin d'un guide sûr ; l'ouvrage que publie M. Vieillard sera ce guide indispensable qui lui permettra de tirer le meilleur parti possible des analyses d'urine qu'il fait faire.

On peut dire de l'*Essai de sémiologie urinaire* de M. Vieillard que ce volume complète celui qui concernait exclusivement l'analyse de l'urine humaine.

Dans une préface magistrale, qu'il a écrite pour présenter l'œuvre de M. Vieillard, M. le docteur Albert Robin fait très judicieusement ressortir le grand intérêt clinique du livre que l'auteur vient d'écrire. « Ce livre, dit « M. Albert Robin, condense un grand nombre de notions jusqu'ici épar- « ses dans des mémoires originaux et est appelé à rendre aux médecins « le très grand service de les éclairer sur les ressources qu'ils doivent « tirer de la sémiologie urinaire.

« M. Vieillard a fait une œuvre utile, qui vient à son heure, et qui aura « certainement, auprès du public médical, le succès qu'il mérite. »

L'ouvrage de M. Vieillard, qui intéresse le pharmacien et le chimiste au moins autant que le médecin, est divisé en trois parties, qui sont consacrées : la première, à la sémiologie systématique ; la deuxième, à la sémiologie générale ; la troisième, à la sémiologie appliquée ; un chapitre spécial est consacré à la cryoscopie des urines.

C. C.

L'industrie des acides minéraux, par L. Guillet. — 1 vol. de 181 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Le domaine des industries chimiques est devenu si vaste, depuis quelques années, que les études spéciales sont d'une nécessité absolue.

Celle qui fait l'objet du volume de M. Guillet a trait à l'industrie des acides minéraux ; elle embrasse donc la fabrication des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, ainsi que la préparation des composés qui, bien qu'ayant une moindre importance, trouvent, dans des applications, la plupart de date récente, d'importants débouchés.

L'auteur, qui a présenté au Congrès de chimie appliquée de 1900 un rapport très remarqué sur l'état actuel des industries chimiques en France, semblait tout désigné pour écrire ce livre ; en effet, il ne s'est pas contenté de décrire, d'une façon précise, les divers modes de fabrication des acides, en insistant sur les méthodes récentes (fabrication de l'anhydride sulfurique ; procédés Valentiner, Guttmann-Rohrmann et Uebel pour l'acide azotique ; préparation des acides sulfureux et carbonique liquides, etc.) ; il a insisté sur le côté économique de la question, donnant des prix de revient détaillés et décrivant l'état économique de ces fabrications dans les différents pays (production, exportation et importation). Enfin, pour chaque produit, M. Guillet étudie la variation du prix de vente, les frais de transport, ainsi que les régimes douaniers.

C'est la première fois que semblable publication est faite ; aussi, ce livre est-il appelé à rendre de réels services, non seulement aux ingénieurs et aux chimistes qui s'occupent de la fabrication des acides minéraux,

mais encore à tous ceux que le commerce des produits chimiques intéresse.

Tous y puiseront des renseignements utiles et inédits.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse. — (1re série, n° 5, mars 1902). — Ce Bulletin est, comme les précédents, divisé en trois parties : dans la première, consacrée aux travaux scientifiques, nous trouvons les recherches si intéressantes de MM. Charabot et Hébert sur la végétation des plantes à parfums. Dans cette partie de leur travail, ces auteurs ont étudié les variations chimiques produites sur la menthe poivrée par le chlorure de sodium, qui entrave, comme on le sait, le développement des végétaux. Les conclusions de ce travail sont résumées ainsi : l'addition de chlorure de sodium au sol a pour effet d'accentuer l'augmentation de la proportion centésimale de matières organiques dans les plantes, ainsi que la perte relative d'eau. En même temps que le sel exerce sur le végétal cette double influence, il favorise l'éthérification et entrave, au contraire, la transformation du menthol en menthone.

La deuxième partie est consacrée à l'industrie des parfums. On y trouve des documents très instructifs sur l'origine et la production de quelques huiles essentielles exotiques (santal, patchouli, ylang-ylang, etc.), sur la récolte des fleurs et des plantes aromatiques, etc.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et huiles essentielles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Suppression des analyses gratuites à l'École des mines et tarif des analyses qui y sont faites. — M. le Ministre des travaux publics vient de supprimer les analyses gratuites à l'Ecole des mines. Nous reproduisons ci-dessous l'arrêté qu'il a rendu le 13 mars 1902, dans lequel, d'après l'*Echo des mines et de la métallurgie* du 17 avril 1902, se trouve le tarif des analyses qui seront désormais exécutées dans le Laboratoire d'essais de cet établissement pour le compte du public :

Le Ministre des travaux publics,

Sur la proposition du Directeur du personnel et de la comptabilité,

Vu les articles 34 de la loi de finances du 13 avril 1900 et 58 de la loi de finances du 25 février 1901 ;

Vu l'arrêté du 16 novembre 1845, qui a créé, à l'Ecole des mines, un bureau d'essais gratuits pour les substances minérales ;

Arrête :

Article 1er. — Sont rapportés les articles 2, 3 et 4 de l'arrêté ministériel du 16 novembre 1845.

Article 2. — Le bureau de l'Ecole des mines est autorisé à faire, pour le compte des particuliers, des analyses d'eaux, de substances minérales et de produits métallurgiques. Ces analyses donneront lieu à la perception d'une taxe conformément au tarif ci-après :

Aciers, fers, fontes :

Analyse complète usuelle........ 80 fr.
Un seul dosage........ 20 »
Argiles, kaolins, silicates........ 40 »
Calcaires à chaux grasses, chaux........ 30 »
Calcaires à chaux hydrauliques, ciments........ 40 »
Combustibles minéraux........ 30 »
Eaux minérales........ 300 »
Eaux potables........ 50 »
Eaux pour chaudières........ 40 »

Métaux, alliages :

Analyse complète usuelle........ 60 »
Un seul dosage........ 20 »

Minerais d'antimoine :

Analyse complète usuelle........ 60 »
Un métal seul........ 30 »

Minerais d'argent :

Essai par voie sèche........ 25 »

Minerais de bismuth :

Analyse complète usuelle........ 60 »
Le métal seul........ 60 »

Minerais de chrome :

Analyse complète usuelle........ 60 »

Minerais de cobalt et de nickel :

Analyse complète usuelle........ 60 »
Chaque métal........ 20 »

Minerais de cuivre :

Analyse complète usuelle........ 60 »
Le métal seul........ 20 »

Minerais d'étain :

Analyse complète usuelle........ 60 »
Le métal seul........ 30 »

Minerais de fer :

Analyse complète usuelle........ 60 »
Le métal seul........ 20 »

Minerais de manganèse :

Analyse complète usuelle........ 60 »
Le métal seul........ 20 »

Minerais de mercure :

Essai par voie sèche........ 25 »

Minerais d'or :

Essai par voie sèche........ 30 »

Minerais de plomb :

Analyse complète usuelle	50 »
Essai par voie sèche	25 »

Minerais de zinc :

Analyse complète usuelle	50 »
Le métal seul	20 »

Phosphates naturels :

Analyse complète usuelle	50 »
Acide phosphorique seul	15 »

Pyrites de fer :

Analyse complète usuelle	50 »
Dosage du soufre seul	15 »
Sels divers, suivant leur nature	de 20 à 40 »

Terres végétales :

Analyse complète usuelle des substances minérales	de 50 à 100 »
Pouvoir calorifique des combustibles	20 »
En dehors des cas prévus, pour chaque élément dosé	de 10 à 30 »

Pour des recherches exceptionnelles, le prix sera fixé d'après la nature de la matière et d'après les recherches qui seront demandées.

Article 3. — Les échantillons doivent être expédiés franco par le demandeur au Directeur du bureau d'essais, à l'Ecole des mines, avec une lettre d'envoi faisant connaître la provenance exacte des échantillons (département, arrondissement, canton et commune, pour la France ; province ou division territoriale, pour les pays étrangers), ainsi que la nature d'analyse que désire le demandeur (dosage de corps déterminés, etc.).

L'envoi d'eaux minérales ne sera pas inférieur à 15 litres ; ces eaux seront renfermées dans des bouteilles cachetées. L'envoi sera accompagné d'un certificat d'origine, délivré et signé par le maire de la commune ou son représentant ; ce certificat devra être revêtu du même cachet que les bouteilles.

Article 4. — Le Directeur du bureau d'essais accusera réception de l'envoi à l'expéditeur, lui indiquera au besoin les quantités complémentaires de minerai nécessaires pour l'analyse, et lui transmettra en même temps un exemplaire du tarif avec l'indication du coût de l'analyse, arrêté d'après les bases de ce tarif, et du délai dans lequel les résultats pourront lui être adressés, sauf empêchement pour cause de force majeure.

Article 5. — Au reçu de cet avis, le demandeur devra adresser à l'agent comptable de l'Ecole des mines le montant de la somme fixée par le Directeur du bureau d'essais, envoyer, au besoin, à celui-ci les quantités de minerai nécessaires, ainsi que les renseignements qui auront pu lui être demandés ; ce n'est qu'après la réception du montant des frais et, le cas échéant, de cet envoi complémentaire de minerai que les substances présentées seront définitivement acceptées par le bureau d'essais.

Article 6. — Les résidus des échantillons seront conservés pendant six mois à dater de l'envoi des résultats de l'analyse, pour le cas de réclamation ou de contestation de la part des intéressés ; s'il ne s'en produit pas, les échantillons seront détruits après ce délai.

En cas de contestation sur les résultats de l'analyse et de demande d'un nouvel essai, les frais devront être consignés d'avance par le demandeur, comme pour une nouvelle analyse, dans les conditions prévues à l'article 5; ils ne lui seront remboursés par les soins de l'agent comptable que si les résultats du second essai ne confirment pas ceux du premier.

Article 7. — Les échantillons envoyés par les ingénieurs du corps des mines ou par les Administrations coloniales des mines seront exemptés de la taxe toutes les fois qu'il sera établi que les analyses sont demandées dans un intérêt public et qu'elles sont nécessaires à l'instruction d'une affaire de service. Les demandes doivent être adressées au Directeur de l'Ecole. Elles doivent être accompagnées d'un rapport exposant les motifs qui nécessitent l'analyse.

Article 8. — Les exemptions de taxe demandées en vertu de l'article précédent seront accordées ou refusées par le Directeur de l'Ecole des mines, conformément à l'avis du Conseil de l'Ecole.

Le Ministre des travaux publics,

PIERRE BAUDIN.

Application de la loi du 22 mars 1902 — En raison de l'obligation imposée à tous les industriels de se conformer, *avant le 1er mai*, aux prescriptions de la loi du 22 mars et du décret du 23 mars 1902 sur les *accidents du travail* (affiches, déclarations, certificats, etc.), l'imprimerie administrative Berger-Levrault et Cie, de Nancy, envoie gratuitement, sur demande, son nouveau catalogue complet de tous les imprimés et registres, ainsi que des affiches à apposer dans les ateliers, relatifs à la *législation du travail.*

Distinction honorifique. — Nous adressons nos sincères félicitations à M. Jablin-Gonnet, membre du Conseil d'administration du Syndicat des chimistes, qui vient d'être promu *Officier du Mérite agricole.*

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

INGÉNIEUR-CHIMISTE diplômé de l'Ecole d'ingénieurs de l'Université de Lausanne (Suisse), ayant travaillé deux ans dans un laboratoire de chimie industrielle, désire trouver une place dans l'industrie en France. — Adresser les offres d'emploi au Bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, sous les initiales N. B.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Cie,

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur l'emploi des sérums précipitants pour la détermination des taches de sang en médecine légale.

Par MM. Ogier et Herscher.

Dans de récentes communications à la Société de biologie (T. LIV, p. 276 et 363), MM. Linossier et Lemoine ont attiré l'attention sur ce qu'ils ont nommé la non-spécificité des sérums précipitants : ils ont observé, en effet, que de tels sérums, celui par exemple d'un lapin ayant subi des injections de sérum humain, troublent et précipitent non seulement le sérum humain, mais aussi — à un degré moindre — le sérum d'animaux divers. On voit, au point de vue médico-légal, toute l'importance de ces constatations, qui ne tendraient rien moins qu'à faire considérer la nouvelle méthode de diagnostic des taches de sang comme illusoire ou susceptible de conduire à de graves erreurs.

MM. Linossier et Lemoine concluent, il est vrai, que « leurs « recherches, ne signalant qu'une cause d'erreur parfaitement « évitable, ne sont pas pour jeter un discrédit sur un procédé « fort intéressant. Elles imposent seulement l'obligation, pour « l'expert qui veut déterminer l'origine d'une tache de sang, de « dissoudre celle-ci dans une quantité de liquide telle que le « seul sérum correspondant à la précipitine puisse être précipité « par elle. »

Cette condition ne serait peut-être pas très facile à réaliser dans la pratique. Pour le reste, nous sommes pleinement d'accord avec MM. Linossier et Lemoine, et, dès le commencement des études que nous avons faites sur cette question, depuis une quinzaine de mois, nous avons constaté des phénomènes analogues à ceux qui viennent d'être signalés par les précédents auteurs.

Ainsi, l'on voit très souvent le sérum de lapins injectés avec du sérum humain produire des précipités dans des solutions de sang d'animaux autres que l'homme, tels que porc, cheval, mouton, etc. Mais, si l'on envisage l'abondance du précipité, et surtout la rapidité de sa production, il est possible de faire une distinction très nette entre ce qui se passe avec le sang d'homme et avec le sang de ces autres espèces animales.

Dans les solutions de sang humain, en effet, à la température de 38 ou 40 degrés, les flocons se forment dans toute la masse du

liquide, après une dizaine de minutes ; en une demi-heure environ, là précipitation est à peu près terminée et un dépôt abondant s'est rassemblé au fond du tube. Dans les autres solutions sanguines, le précipité ne commence à se former qu'après un temps beaucoup plus long, en général plusieurs heures, et le dépôt est toujours moins abondant que dans la solution de sang humain.

Ces phénomènes prouvent-ils la non-spécificité du sérum réactif, qui agirait simplement avec plus d'intensité et de rapidité sur le sang de l'espèce animale ayant fourni le sérum injecté ? ou bien la question de spécificité reste-t-elle entière, et les précipités obtenus avec les solutions sanguines d'autres espèces animales sont-ils d'une autre nature que celui obtenu si promptement et si abondamment avec le sang de l'animal dont le sérum a été injecté ? Nous ne saurions nous prononcer actuellement sur ce point. Quoi qu'il en soit, il nous semble que la méthode peut être employée avec succès en médecine légale, à la condition de prendre certaines précautions de contrôle et de comparaison tout à fait indispensables.

Jamais, en effet, on ne doit se contenter d'une seule expérience, et, de la présence ou de l'absence de précipité, conclure à l'origine humaine ou à la provenance animale de la solution sanguine examinée. Il est indispensable, au contraire, de procéder comparativement et de ne tenir compte que des réactions franches et rapides.

Voici d'ailleurs, la technique à laquelle nous nous sommes arrêtés :

En ce qui concerne les inoculations de sérum humain, nous avons conservé le mode opératoire de Wassermam, Schütze et Uhlenhüth : 10 cc. de sérum humain sont injectés dans le tissu cellulaire sous-cutané d'un lapin. On répète cette injection deux jours après, et ainsi de suite jusqu'à concurrence de six injections. L'animal est laissé au repos pendant cinq ou six jours, puis le sang est recueilli soit par section du cou, soit, après avoir tué l'animal, par extirpation de l'un des globes oculaires. Cette seconde manière de faire est préférable, car elle donne un écoulement de sang plus lent, plus abondant, et il est facile de le recueillir directement dans des tubes, où, après s'être coagulé, il est soumis pendant une heure ou deux à la centrifugation. A défaut d'appareil à centrifuger, on peut se contenter de placer dans la glace, pendant 24 heures, le récipient où le sang a été recueilli et de décanter ensuite le sérum formé.

Le sérum humain provient généralement de saignées.

Les essais que nous avons faits pour remplacer ce sérum (qu'il n'est pas toujours facile de se procurer en grande quantité) par d'autres liquides organiques, et notamment par le liquide d'ascite, dont on peut avoir aisément de grands volumes, nous ont donné de moins bons résultats, même lorsque l'on opérait avec des liquides concentrés par congélation lente et élimination des cristaux de glace.

Le sérum réactif étant ainsi préparé, nous procédons comme il suit :

La tache suspecte est dissoute dans l'eau distillée : l'emploi de l'eau salée physiologique, que recommandent divers auteurs, pour faire cette solution, ne nous paraît pas indispensable. La solution est placée dans des petits tubes bouchés de 4 à 5 millimètres de diamètre intérieur et de 10 ou 12 centimètres de long. Deux à trois centimètres cubes de solution, même faiblement colorée, suffisent pour donner une réaction nette, et l'on peut opérer ainsi sur des quantités très minimes de sang, par exemple sur les produits de taches ayant un centimètre carré de surface ou même moins. Un poids de 1 milligramme de sang est largement suffisant.

On prépare de la même manière une solution de sang d'homme de même volume que la solution suspecte, et approximativement de même concentration, ce qu'on réalise en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la coloration de cette solution témoin soit semblable à celle de la solution de la tache. On opère de même avec des solutions de sang de cinq ou six animaux domestiques, tels que bœuf, porc, mouton, chien, etc. (1).

Tous les liquides, de même volume et de même concentration, sont additionnés d'une même quantité de sérum-réactif, soit une dizaine de gouttes pour les volumes indiqués plus haut ; les tubes sont agités jusqu'à mélange intime du sérum avec la solution sanguine, et tous sont placés dans un bain d'eau chauffée vers 37-40 degrés.

Après 10 minutes environ, on commence à voir, dans le tube contenant le sang humain, des particules solides se formant dans toute la masse du liquide. La précipitation est à peu près complète au bout d'une demi-heure, et un dépôt volumineux s'est formé au fond du tube. Si la solution suspecte est formée par du

(1) Pour avoir facilement sous la main des échantillons de sang de ces divers animaux, nous nous servons de sangs desséchés dans le vide sur du sable. En délayant dans l'eau 1 gramme ou 2 de ce sable, on obtient instantanément la solution sanguine désirée, qu'on amène, par addition d'eau, à la concentration voulue.

sang humain, il s'y est fait aussi un précipité ayant sensiblement le même volume. Les solutions sanguines des autres animaux ne doivent pas donner de précipité dans le même temps. C'est seulement après plusieurs heures qu'il s'y forme des dépôts floconneux, analogues aux précédents, mais toujours moins abondants.

Si, après une demi-heure, il ne s'est pas formé de précipité dans la solution suspecte, on admet qu'elle ne contient pas de sang humain, et l'on ne tient pas compte du précipité peu volumineux qui s'y produit plus tard.

Il est exact, d'ailleurs, que la durée de la précipitation avec le sang humain peut être plus longue que nous ne l'indiquons, car les sérums sont loin d'avoir toujours la même activité. Il nous a semblé que les animaux injectés avec du liquide d'ascite fournissaient un sérum moins promptement actif que ceux injectés avec le sérum humain.

Si, dans l'examen d'une tache suspecte, on a obtenu un résultat positif, c'est-à-dire un précipité se produisant en une demi-heure au plus dans la solution de la tache, alors qu'aucun précipité ne s'est formé dans les solutions sanguines d'autres animaux prises comme témoins, comment devra-t-on conclure ? A-t-on le droit, en pareil cas, d'affirmer, avec une certitude absolue, que la tache est du sang humain. Il nous paraît — jusqu'à nouvel ordre — que l'expert est tenu à une certaine réserve. Si l'on veut pousser la prudence à l'extrême, on songera que, pour être absolument certain qu'une tache est formée par du sang d'homme, il faut être assuré que le sang d'aucun autre animal ne sera précipité, dans les conditions indiquées, par le sérum employé. Or, il est clair que, si l'on peut faire un certain nombre d'expériences de contrôle avec le sang des animaux domestiques les plus répandus, on ne peut cependant pas en faire un nombre indéfini. C'est pourquoi nous pensons qu'on doit se borner à une conclusion dans le genre de celle-ci : *« Il est extrêmement probable que telle tache est formée par du sang humain »* (1).

Conservation du sérum. — La préparation d'un sérum précipitant exigeant une vingtaine de jours, il serait très intéressant,

(1) C'est sous cette forme atténuée que nous avons, M. Vibert et moi, présenté nos conclusions dans la récente affaire Brière. Remarquons que, si les résultats sont négatifs, on peut être plus affirmatif dans la négation. Ainsi, dans cette affaire, l'inculpé prétendait que des taches de sang existant sur un sac étaient produites par du sang de lapin ; or, en injectant à un chien du sérum de lapin, nous avons préparé un sérum précipitant pour le sang de lapin. Ce sérum ne donnant pas de précipité avec les taches sanguines du sac, nous avons répondu : « Ce sang n'est pas du sang de lapin. »

pour la pratique des expertises médico-légales, d'avoir toujours sous la main des provisions de sérums actifs. Malheureusement, ces sérums perdent assez rapidement leurs propriétés, et les tentatives faites jusqu'ici pour conserver ces produits n'ont pas été, croyons-nous, entièrement satisfaisantes. Nous avons jadis essayé de conserver le sérum, enfermé dans de petites ampoules scellées, par stérilisation discontinue ; la stérilisation effectuée, le sérum avait perdu ses propriétés. L'addition de divers antiseptiques qu'on supposait devoir être sans action chimique, tels que chloroforme, sulfure de carbone, benzine, toluène, a empêché la putréfaction, mais le sérum a perdu rapidement son activité. Nous avons essayé, ainsi que l'ont fait plusieurs autres expérimentateurs, de conserver le sérum à l'état sec (dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique). On dissout dans l'eau, au moment de s'en servir, une quantité convenable de la poudre obtenue. La solution est généralement trouble. Ce sérum desséché se conserve pendant quelque temps.

C'est le froid qui nous a donné les meilleurs résultats. Une provision de sérum, maintenue vers — 5 degrés, a conservé son activité pendant 4 mois ; après ce temps, la précipitation était plus lente, et les résultats un peu moins nets.

Il serait utile de pratiquer les injections de sérum humain sur des animaux de plus grande taille, telles que des chèvres, par exemple, sur lesquels on pourrait, sans les sacrifier (1), prélever de petits volumes de sang, de manière à avoir toujours du sérum frais. L'activité du sérum de l'animal serait entretenue par des injections de sérum humain répétées à des intervalles convenables.

Mais il n'est pas toujours facile d'avoir du sérum humain en quantité suffisante, et surtout il n'est pas aisé de le recueillir aseptiquement, en sorte qu'on risque assez souvent d'infecter les animaux d'expériences.

Réaction du sérum sur les taches anciennes. — Disons en terminant que la réaction des sérums précipitants peut être effectuée sans difficultés sur des taches même de très ancienne date. Nous avons obtenu des résultats très nets, — tout autant qu'avec des taches fraîches, — en opérant sur des taches de sang, déposées sur un linge et datant de 19 ans, que M. Lhôte avait eu l'obligeance de nous remettre. D'autre part, il peut arriver que des taches, même peu anciennes, desséchées dans certaines conditions, ne donnent pas de solution ; dans ce cas, l'expérience est impossible.

(1) On peut, à la rigueur, prélever sur un lapin, sans le sacrifier, quelques centimètres cubes de sang et obtenir assez de sérum pour faire un petit nombre de réactions. (Voir à ce sujet les travaux de Barthe, *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 226.)

Sur le dosage de l'acide tartrique libre dans les vins,

Par M. L. Magnier de la Source.

Nous appelons, faute d'une définition meilleure, acide tartrique libre d'un vin, la portion de cet acide qui ne rencontre pas, dans le milieu où il est dissous, le poids de potasse nécessaire pour lui permettre de prendre la forme de tartrate acide de potassium.

Pour doser cet acide tartrique libre, on transforme, par une addition convenable de potasse ou mieux de bromure de potassium, la totalité de l'acide tartrique en tartre. Soit P le poids de ce tartre. On dose, d'autre part, le tartre susceptible d'être séparé du vin, soit :

α) par une simple addition d'alcool et d'éther ;

β) par une addition d'alcool, d'éther et d'acide tartrique ;

γ) par évaporation à l'air libre ou dans le vide ;

Désignons par P'_α, P'_β, P'_γ les poids obtenus dans ces diverses opérations.

On trouve l'acide tartrique libre en effectuant le calcul indiqué par la formule :

$$(P - P') \times 0{,}8.$$

La valeur ainsi trouvée est-elle indépendante du choix fait par le chimiste entre les méthodes α, β, γ pour le dosage du tartre ? En d'autres termes, les valeurs P'_α, P'_γ, P'_β sont-elles identiques ?

L'expérience nous apprend que les nombres trouvés pour P'_β et P'_γ diffèrent souvent beaucoup de P'_α, mais ne diffèrent entre eux que d'une quantité fort minime. Il résulte de ce fait que la proportion d'acide tartrique considérée comme libre par un opérateur ayant adopté la méthode α peut s'écarter beaucoup de celle trouvée par le chimiste qui a employé la méthode β ou la méthode γ.

Exemple : Un vin blanc, analysé par l'un de nos collègues, lui a donné :

$$P = 4 \text{ gr. } 05 \text{ par litre}$$
$$P'_\alpha = 2 \text{ gr. } 17 \quad \text{»}$$

D'après ce collègue, le vin examiné renferme :

$$(4{,}05 - 2{,}17) \times 0{,}8 = 1 \text{ gr. } 46$$

l'acide tartrique libre.

Un échantillon de ce même vin m'ayant été remis, je trouve :

$$P = 4{,}06$$
$$P'_\beta = 3{,}03$$
$$P'_\gamma = 2{,}94$$

Prenant la moyenne de ces deux dernières déterminations, je conclus à la présence de 0 gr. 86 d'acide tartrique libre dans le vin.

Bien que nous partions, mon collègue et moi, d'une même valeur de P, nous arrivons à un écart de :

$$1{,}46 - 0{,}86 = 0{,}60$$

dans l'évaluation de l'acide tartrique libre, écart qui correspond à une erreur de 70 p. 100 sur le poids réel, calculé au moyen des méthodes β et γ.

Pour un autre vin blanc, analysé quelques semaines plus tard, le même collègue trouve :

$$P = 3{,}07$$
$$P'_\alpha = 0{,}95$$

Il en conclut que le poids de l'acide tartrique libre est :

$$(3{,}07 - 0{,}95) \times 0{,}8 = 1 \text{ gr. } 70.$$

J'obtiens pour le même vin :

$$P = 3{,}24$$
$$P'_\beta = 2{,}36$$
$$P'_\gamma = 2{,}27$$

et je conclus à la présence de :

$$(3{,}24 - 2{,}32) \times 0{,}8 = 0 \text{ gr. } 74$$

d'acide tartrique libre.

Mon collègue, avisé aussitôt par moi, et prié de vouloir bien déterminer de son côté P'_β et P'_γ, consent à faire ces nouveaux essais et trouve :

$$P'_\beta = 2{,}41$$
$$P'_\gamma = 2{,}13$$

Avec une bonne foi qui l'honore, il s'empresse de rectifier son premier résultat et donne 0 gr. 64 pour valeur de l'acide tartrique libre, d'après la moyenne arithmétique de ses essais β et γ, reconnaissant que le nombre trouvé pour P'_α, dans sa première analyse, est dénué de toute signification, puisque la simple évaporation du vin dans le vide, sans addition d'aucun réactif,

lui a permis d'isoler du résidu un poids de tartre de 2 gr. 13 sous forme de cristaux durs, faciles à laver et à obtenir dans un très grand état de pureté.

On s'explique, dès lors, pourquoi certains laboratoires, le Laboratoire municipal de Paris, par exemple, donnent toujours, pour l'acide tartrique libre, une valeur de beaucoup supérieure à la valeur réelle de cet élément et trouvent même parfois de l'acide tartrique libre dans des vins renfermant plus de potasse qu'il n'en faut pour former du bitartrate avec la totalité de l'acide tartrique, ainsi que nous l'avons constaté à diverses reprises.

La détermination de P est toujours faite avec exactitude, mais P'_α étant généralement beaucoup trop faible, pour les raisons exposées avec tant de soin par MM. Berthelot et de Fleurieu, la valeur réelle de la différence $P - P'$ ne peut être obtenue que par le dosage de P'_β ou de P'_γ.

La manière de procéder de certains de nos collègues présente encore un autre danger, sur lequel j'ai déjà, mais sans grand succès, je l'avoue, appelé leur attention.

Soit T le nombre des molécules d'acide tartrique renfermées dans un litre de vin

Soit T' le nombre des molécules de potasse renfermées dans ce même litre de vin.

Si $T > T'$, le poids de l'élément que, dans toute analyse, on désigne sous le nom de *tartre*, est donné par P'_β ou P'_γ.

Si $T = T'$, le tartre est donné par P, P'_β ou P'_γ indifféremment.

Si $T < T'$, le tartre est donné par P.

Or, dans toute analyse où il n'y a pas lieu de rechercher l'acide tartrique libre, les chimistes dont je critique la manière d'opérer n'hésitent pas à inscrire en face du mot *tartre*, sur leurs bulletins d'analyse, la valeur trouvée pour P'_α, c'est à-dire une valeur qui ne correspond ni à celle de T ni à celle de T' et qui, neuf fois sur dix, est dénuée de toute signification.

Au cours d'une expertise récente, il m'a été donné de constater le fait suivant :

Deux chimistes, appelés avant moi à examiner un vin suspect, s'étaient contentés de déterminer P'_α.

Le premier avait trouvé :

$$P'_\alpha = 1 \text{ gr. } 70$$

et le second :

$$P'_\alpha = 1 \text{ gr. } 78$$

Chacun d'eux appelait *tartre* le résultat obtenu de la sorte.

Or, le vin incriminé présentait la relation T < T′, et, de plus, T était assez voisin de T′, si bien que le poids du tartre réel ne pouvait être donné que par P.

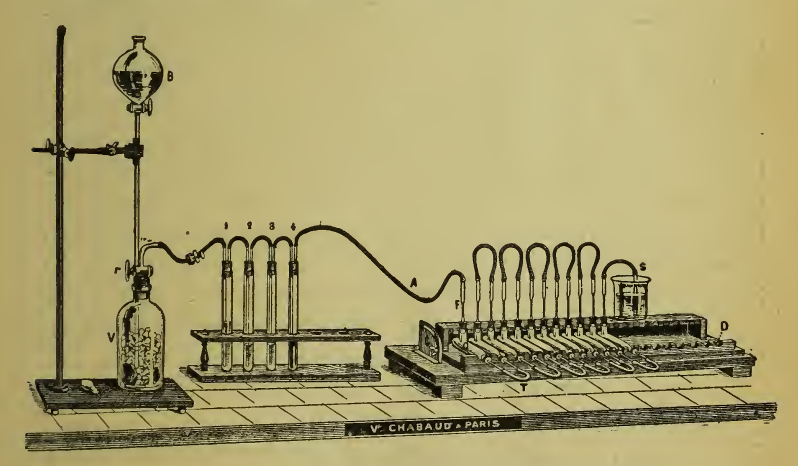
J'ai donc déterminé P, et sa valeur a été trouvée égale à 2 gr. 88.

Les résultats de mes deux collègues présentaient donc un déficit de 40 p. 100 environ sur le poids réel du tartre, et pourtant leur concordance (1,70 — 1,78) semblait bien de nature à inspirer confiance aux magistrats appelés à examiner l'affaire. Inutile d'insister sur les conséquences déplorables que peuvent avoir, dans certains cas, de semblables erreurs.

Analyse bactériologique des eaux potables,

Par M. le Dr Bordas.

Une eau potable nécessite non seulement la numération et l'étude des germes aérobies, mais aussi l'examen des germes anaérobies. Cette dernière opération est toujours délicate, et les procédés actuellement en usage dans les laboratoires sont toujours plus ou moins compliqués et permettent difficilement d'analyser plusieurs échantillons à la fois. L'appareil dont nous nous servons au Laboratoire municipal (1) permet d'ensemencer en milieu



solide, dans un courant d'hydrogène pur, les eaux dont on veut connaître le nombre des germes anaérobies. Il se compose : 1° d'un appareil producteur d'hydrogène, consistant en un flacon contenant des fragments de tubes de verre et de la grenaille de

(1) Chabaud, constructeur, 58, rue Monsieur le Prince, Paris

zinc ; ce flacon est bouché par un bouchon de caoutchouc à deux trous ; l'un de ces trous donne passage au tube de dégagement du gaz, tandis que l'autre est traversé par un tube droit surmonté d'une boule destinée à contenir de l'HCl dilué, dont on modère l'arrivée dans le flacon au moyen d'un robinet. Le flacon et la boule se trouvent maintenus sur un support en fonte qui rend l'ensemble très stable. Au sortir du flacon, le gaz barbotte dans une série de quatre tubes maintenus dans un porte tubes ordinaire. Ces tubes contiennent respectivement des solutions de potasse, d'azotate d'argent, d'acétate de plomb et de bichlorure de mercure, dans lesquels l'hydrogène se débarrasse de l'acide carbonique, de HCl, de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène arsénié et des bactéries.

2° D'un support en chêne pouvant prendre une position plus ou moins inclinée au moyen d'une glissière métallique et d'une vis de serrage. Sur ce support sont fixés les tubes à culture. Ceux-ci sont constitués par des tubes bitubulés ; une tubulure est dirigée dans le sens du tube, tandis que l'autre est perpendiculaire à sa direction. Deux bouchons en caoutchouc, traversés chacun par un petit tube étranglé, obstrué par un tampon d'ouate, ferment chacune des deux tubulures.

Après stérilisation à l'autoclave, les tubes sont placés sur le support, reliés entre eux, ainsi qu'à l'appareil producteur d'hydrogène, par des tubes en caoutchouc. Le dernier est relié à un becher contenant de l'eau.

Les tubes à culture étant placés dans la position inclinée, on verse le milieu de culture, liquéfié par la chaleur, au moyen de la tubulure perpendiculaire, et, après abaissement de température suffisant, on ensemence par la même tubulure ; on replace le petit tube F, et l'on fait passer le courant gazeux, dont on surveille la rapidité au moyen du barbottage dans le liquide du becher, et dont on modère la vitesse avec la pince de Mohr.

On laisse passer le gaz pendant trois heures, puis on ferme les tubes avec le jet du chalumeau dirigé sur les parties étranglées des petits tubes que l'on étire.

On donne alors au support la position horizontale, et l'on abandonne le tout. Il ne reste plus qu'à effectuer la numération. La numération faite, on peut vérifier si le contenu des tubes est bien de l'hydrogène exempt d'air ; il suffit d'allumer le gaz, qui doit brûler sans explosion.

Appareil pour recueillir les échantillons d'eau destinés à l'analyse chimique et à l'examen bactériologique,

Par M. Dié.

Divers auteurs ont imaginé des appareils permettant de recueillir, à des profondeurs déterminées, des échantillons d'eau destinés, soit à l'analyse chimique, soit à l'analyse bactériologique.

Le but que nous nous sommes proposé, dans la construction de l'appareil suivant (1), est de recueillir, en une seule opération et dans des conditions identiques, l'eau nécessaire aux deux examens analytiques.

L'échantillon bactériologique est recueilli dans un petit flacon en verre de 20 cc. environ de capacité, bouché par un bouchon en verre, rodé extérieurement à l'émeri et choisi tel qu'il s'adapte bien dans le support construit à cet usage : les flacons Miquel nous ont paru les plus commodes, à la condition de fermer au chalumeau l'ouverture supérieure ménagée dans le bouchon. Préalablement stérilisés, ils sont placés, bouchés, à l'intérieur de l'appareil et ne sont ouverts qu'au moment où l'on va effectuer le prélèvement ; on les referme quand ils sont remplis et on les extrait de l'appareil sans que leur contenu ait été en contact avec l'atmosphère.

L'eau contenue dans le récipient extérieur constitue l'échantillon pour l'analyse chimique.

Cet appareil se compose d'un flacon en verre de 1 litre de capacité, muni d'un goulot de 45 millimètres de diamètre. Il est lesté par un disque de plomb de poids suffisant pour provoquer l'immersion de l'appareil vide. Ce disque est fixé à la partie inférieure du flacon au moyen de trois tiges métalliques F, placées latéralement et reliées à un collier qui entoure le goulot ; les tiges et le collier sont articulés de manière à permettre le changement facile et rapide du flacon pour le cas de prélèvements multiples. Une fourche s'articule sur le collier et reçoit l'extré-

(1) Cet appareil est construit par la maison Chabaud, 58, rue Monsieur le Prince, Paris.

mité d'un fil métallique servant à la suspension de l'appareil. Le flacon est fermé par un bouchon de liège percé de deux trous : l'un, d'un diamètre de 12 millimètres, par lequel s'effectuera le remplissage, est obturé, à son orifice supérieur, par une sphère de métal formant clapet et se mouvant librement, au moyen d'un fil attaché à un petit anneau soudé en un point de la boule, dans une petite cage B fixée au bouchon. Dans l'autre trou, est fixé un tube métallique de faible diamètre, descendant à l'intérieur du récipient ; dans ce tube, glisse à frottement doux une tige métallique de quelques centimètres plus longue ; à l'extrémité inférieure du tube et de la tige, se trouvent soudés deux colliers articulés, servant à maintenir, l'un le flacon bactériologique M, l'autre le bouchon de ce flacon D, de telle sorte que, en enfonçant ou relevant la tige, on provoque l'ouverture du flacon bactériologique ou son obturation. L'appareil est complété par un flotteur E, glissant le long du fil suspendu et relié par un fil de longueur variable au clapet précédemment indiqué.

Pour prélever un échantillon d'eau, il suffit de placer et de fixer, au moyen de leurs colliers respectifs, un flacon bactériologique avec son bouchon, rigoureusement stérilisé, d'introduire le tout dans le grand récipient, et, arrivé sur le lieu du prélèvement, d'enfoncer la tige qui détermine l'ouverture du flacon bactériologique, de relier le clapet au flotteur par un fil d'une longueur correspondante à la profondeur où l'on veut faire la prise d'essai et de descendre l'appareil au sein de l'eau. Lorsque le flacon se trouve à la profondeur voulue, le flotteur, par traction sur la petite corde, lève le clapet sphérique; l'eau se précipite par déplacement de l'air et emplit le grand flacon, ainsi que le petit qui se trouve à l'intérieur. Il ne reste plus qu'à remonter l'appareil, à fermer, en relevant la tige, le petit flacon bactériologique, à l'extraire et à changer les récipients pour une nouvelle opération.

Pour plus de sûreté, l'appareil tout entier peut être stérilisé ou au moins lavé abondamment avec l'eau à analyser préalablement puisée par un moyen quelconque.

Méthode de dosage de l'acide sulfureux libre dans les boissons fermentées.

Par MM. Mathieu et Billon.

La pratique séculaire du méchage préalable des fûts, pour soutirer à l'abri de l'air les vins sensibles à l'oxygène, introduit dans le vin des quantités de gaz sulfureux variables suivant que les

circonstances en favorisent plus ou moins la dissolution. Les effets utiles de ces soufrages légers ont amené quelquefois à exagérer les doses d'acide sulfureux incorporées aux boissons fermentées pour aider à leur conservation, et, de ce fait, on a présenté à la consommation des produits trop chargés d'acide sufureux.

Divers pays ont reconnu la nécessité d'imposer des limites aux doses d'acides sulfureux tolérables dans les boissons fermentées ; la question est également à l'étude en France. Il y a donc grand intérêt, pour l'application d'un règlement à ce sujet, à avoir des méthodes de dosage de l'acide sulfureux très rigoureuses. La plupart des législations ont, avec juste raison, fait une distinction entre les divers états de l'acide sulfureux dans les vins. A la suite des études du docteur Schmitt (1) et de Ripper (2), on est convenu de désigner sous le nom d'*acide sulfureux libre* celui qui est soit en solution, soit à l'état de sels ou de combinaisons facilement oxydables par l'iode à froid. On appelle *acide sulfureux combiné* celui qui existe sous forme de combinaisons dont l'aldéhyde-sulfureux est le type, et qui ne s'oxydent pas à froid par l'iode en milieu acide. Or, les expériences du docteur Leuch (3) ont nettement établi que l'acide sulfureux libre est beaucoup plus nocif que l'acide sulfureux combiné.

Toute limitation des doses doit donc s'appuyer sur des méthodes rigoureuses de dosage non seulement de l'acide sulfureux total, mais encore soit du libre, soit du combiné.

Les essais des diverses méthodes préconisées nous ont conduit à cette conclusion : l'acide sulfureux total peut être dosé dans tous les vins avec précision, soit directement par la méthode de Haas, soit par différence des sulfates existant dans le vin et des sulfates totaux, après oxydation par un excès d'iode ; quant à l'acide sulfureux libre, les procédés préconisés peuvent, dans certains cas, présenter des écarts qui ne donnent aucune sécurité pour les conclusions des experts, étant données les faibles limites des doses permises d'acide sulfureux libre (en général, 20 milligrammes par litre).

Ces écarts résultent du choix d'oxydants trop énergiques, de l'instabilité de l'acide sulfureux combiné, de la difficulté de saisir le virage de l'empois d'amidon, des pertes d'acides sulfureux

(1) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 21, p. 428.
(2) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 33, p. 231.
(3) Versuch zur Bestimmung der Schadlichkeitsgrenze der in geschwelfelten Weinen sich findenden schwefligen Saure. Extrait du *Correspondenz-Blatt für Schweizer Aerzte*, 1895.

par oxydation, évaporation, etc., de l'absorption d'iode par les tannoïdes du vin, etc.

Après d'assez longues recherches pour réussir à n'oxyder dans le vin que l'acide sulfureux libre, nous sommes arrivés à des résultats satisfaisants en ajoutant au vin une solution d'iode en excès, et en détruisant ensuite, au moyen de l'arsénite de sodium, l'iode qui n'a pas servi à oxyder l'acide sulfureux libre.

Voici la méthode que nous avons adoptée :

Solutions nécessaires. — *a*). — *Solution d'iode* N/50. — On dissout 2 gr. 5 à 2 gr. 6 d'iode sublimé dans l'eau au moyen d'environ 3 gr. 5 d'iodure de potassium, et on dilue de façon à faire un litre.

b). — *Solution d'arsénite de sodium alcalin.* — On dissout à l'aide de la chaleur 1 gr. d'acide arsénieux pur dans 600 à 700 cc. d'eau, au moyen de 3 gr. de carbonate de sodium cristallisé pur, et l'on étend la solution froide avec quantité suffisante d'eau distillée pour faire 1 litre.

c), — *Solution d'empois d'amidon.* — On délaie 1 gr. environ d'amidon dans 100 cc. d'eau froide, et l'on chauffe en agitant jusqu'à l'ébullition.

Titrage approximatif des solutions. — On titre la solution d'arsénite de sodium par la méthode de Bunsen et on la dilue de telle manière qu'elle corresponde sensiblement volume pour volume à la solution d'iode. Ces liqueurs étant employées comme réactifs, et non comme liqueurs titrées, il est inutile de s'astreindre à les vérifier avec précision.

Mode opératoire. — L'appareil dont nous faisons usage est celui qui est employé dans la méthode de Haas. Il consiste en un ballon à fond rond de 400 cc. environ, fermé par un bouchon à deux trous. L'un de ces trous est traversé par un tube à entonnoir plongeant jusqu'au fond du ballon et est relié à un producteur d'acide carbonique ; dans l'autre trou passe un tube de verre adapté à un réfrigérant de Liebig et muni, à son extrémité, d'un tube à boules de 100 cc. au moins, effilé à sa partie inférieure.

Pour doser l'acide sulfureux combiné d'un vin, soit directement dans le distillatum, soit par différence dans le résidu, on opère de la manière suivante :

Dans une fiole ou un verre de Bohême, on introduit 30 à 40 cc. de la solution d'iode N/50 (ce qui est généralement suffisant) et l'on place cette fiole ou ce verre sous le tube à boule de l'appareil, de manière que l'extrémité effilée plonge dans l'iode; on fait ensuite passer pendant quelques minutes un courant d'acide carbonique, de manière à expulser l'air de l'appareil.

Pendant ce temps, on mesure 10 cc. du vin à essayer dans un verre où l'on verse de la solution d'iode jusqu'à ce qu'une goutte de vin, portée sur une goutte d'empois d'amidon, préalablement déposée sur une soucoupe blanche, y détermine nettement la couleur bleue de l'iodure d'amidon. Cette coloration s'aperçoit très nettement, si l'on a soin de verser l'iode par cc. et, après chaque addition, de prendre une goutte de vin avec une baguette de verre et de la mettre en contact avec une goutte d'empois d'amidon. Même avec des vins très colorés, le virage au bleu de l'amidon est très nettement saisissable ; d'ailleurs, on peut dépasser notablement ce virage sans inconvénient.

Soit *n* le nombre de cc de liqueur iodée employée. A ce moment, il y a un petit excès d'iode, par rapport à la quantité d'acide sulfureux libre, qui est complètement oxydé. On note la quantité d'iode ajoutée.

On prend alors 100 cc. de vin à l'aide d'une pipette ; on les introduit par le tube à entonnoir de l'appareil de Haas ; on ajoute environ 2 cc. d'acide chlorhydrique, puis une quantité de liqueur iodée égale à 10 *n* ; quelques minutes après, on ajoute une quantité de liqueur d'arsenite de sodium égale aussi à 10 *n* et susceptible, par conséquent, de détruire la totalité de l'iode ajoutée. Il y a donc un excès de liqueur d'arsénite de sodium, puisque l'iode a été en partie détruit par l'acide sulfureux libre.

On bouche le tube à entonnoir, et l'on chauffe de manière à distiller la moitié environ du volume total. A ce moment, on cesse de chauffer ; on retire la fiole contenant le distillatum, et l'on y dose les sulfates par le procédé classique à l'état de sulfate de baryum, après avoir chassé l'iode en excès. Le poids du sulfate de baryum, multiplié par 2,741, donne le poids de l'acide sulfureux combiné par litre.

Si l'on détermine, d'autre part, le poids de l'acide sulfureux total par la méthode de Haas, on obtient la teneur en acide sulfureux libre en retranchant l'acide combiné de l'acide total.

Vérification. — On dose les sulfates dans le résidu de la distillation de l'acide sulfureux total. On a ainsi les sulfates existant dans le vin ; on dose, d'autre part, les sulfates dans le résidu de la distillation de l'acide sulfureux combiné ; la différence donne les sulfates provenant de l'oxydation de l'acide sulfureux libre, ce qui permet de vérifier l'exactitude du dosage de ce dernier.

Observations. — I. — Si, pendant la distillation, on remarque que l'iode du récipient qui reçoit le distillatum se décolore entièrement, il faut se hâter d'en ajouter un peu.

II. — Il est indispensable d'aciduler par l'acide chlorhydrique,

sans quoi, dans certains cas, l'iode attaque à froid l'acide sulfureux combiné.

III. — Avec les vins sucrés ou les moûts, on doit recueillir un volume plus considérable de distillatum.

IV. — On n'est pas obligé de limiter la quantité d'iode à celle qui est juste nécessaire pour produire le bleu d'iodure d'amidon; on peut la dépasser, pourvu qu'on détruise l'iode par l'arsénite.

On peut appliquer la méthode ci-dessus aux bières et aux cidres, à condition d'acidifier ces boissons, afin de donner de la stabilité à l'acide sulfureux combiné en présence de l'iode en excès.

En résumé, nous estimons que cette méthode de dosage peut être employée dans tous les cas : vins blancs rosés, rouges, doux ou secs ; qu'elle donne des chiffres qui ne peuvent s'écarter de plus de 5 milligrammes des chiffres réels ; que les dosages de sulfates dans les distillats et dans les résidus permettent un contrôle très précieux lorsqu'il s'agit d'expertises judiciaires.

Sur une falsification de l'indigo,

Par M. H. Quantin,
Chimiste, professeur à l'Ecole supérieure de commerce du Hâvre.

Appelé à examiner de nombreux échantillons d'indigo, nous nous sommes trouvé récemment en présence d'un produit anormal, provenant d'un envoi de Calcutta.

Les déterminations relatives à ces indigos comprenaient :

1° La richesse, déterminée au colorimètre Duboscq.

2° La teneur en indigotine, déterminée par la méthode au permanganate de potasse.

L'écart entre les résultats fournis par les deux méthodes atteignait 15 p. 100, la teneur maxima étant de 50 p. 100. En présence d'une différence aussi extraordinaire, il nous a paru nécessaire de pousser plus loin l'examen de cet indigo anormal.

Lorsqu'au lieu de faire agir directement la liqueur titrée de permanganate de potasse sur la solution sulfurique diluée de l'indigo, on précipitait celle-ci, au préalable, par le chlorure de sodium, de manière à purifier l'acide sulfo-indigotique, le résultat trouvé n'était plus supérieur que de 4 à 5 p. 100 au nombre fourni par le colorimètre, qui concordait lui-même, à 1 p. 100 près, avec celui que donnait le procédé à l'hydrosulfite. Il y avait donc dans l'indigo une substance active vis-à-vis du permanganate autre que l'indigotine.

Un traitement à l'eau distillée ne fournit que des traces insignifiantes de corps réduisant le permanganate ; mais l'acide chlorhydrique, étendu de 5 fois son volume d'eau, enlevait une matière précipitable par l'ammoniaque, insoluble dans l'acide acétique, et que la calcination transformait en carbonate de chaux. Traitée par l'acide sulfurique, cette matière donnait une solution qui se comportait vis-à-vis du permanganate de potasse comme un réducteur énergique ; c'était de l'acide oxalique, dont la présence contribuait à augmenter de 10 p. 100 la teneur apparente en indigotine déterminée au moyen du permanganate de potasse.

Lors donc qu'on appliquera à l'analyse des indigos la méthode au permanganate de potasse, il conviendra de s'assurer, au préalable, de l'absence de matières réductrices autre que les produits tinctoriaux, et notamment de l'acide oxalique, qui peut être introduit, soit dans un but frauduleux, soit pour faciliter le dépôt de l'indigo lors du traitement par la chaux du liquide provenant des feuilles.

Il y a, d'ailleurs, lieu de préférer à la méthode au permanganate de potasse la méthode colorimétrique et la méthode à l'hydrosulfite, qui sont assez connues pour que nous nous dispensions de les décrire.

Sur l'influence du ferrocyanure de potassium dans la précipitation de l'acide phosphorique par le nitromolybdate d'ammonium,

Par M. Auguste F. Leuba,

La présence du ferrocyanure de potassium dans une analyse empêche le précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium de se produire, par suite de la formation d'un précipité brun-rouge très dense, auxquels certains auteurs donnent la formule $Mo(OH)^4$.

Ce précipité est soluble à chaud dans un excès d'acide nitrique; une coloration brune persiste cependant, qui empêche la formation de précipité jaune de phosphomolybdate.

Par contre, le précipité brun-rouge est très soluble dans le carbonate de soude.

En neutralisant exactement par AzO^3H la solution dans le carbonate de soude, et en chauffant très légèrement, on obtient facilement le précipité jaune dû à l'acide phosphorique.

Sur la recherche de l'acide nitrique, en présence d'un ferrocyanure ou d'un ferricyanure alcalin,

Par M. Auguste F. Leuba
Assistant de chimie analytique à l'Université de Genève.

La recherche de l'acide nitrique par l'acide sulfurique concentré et le sulfate ferreux est impossible dans certains cas, le ferro et le ferricyanure de potassium, par exemple, empêchant la formation de l'anneau brun caractéristique.

L'acide sulfurique concentré décompose, en effet, les nitrates, avec mise en liberté d'acide nitrique, lequel oxyde le ferrocyanure ; au moment où l'on ajoute le sulfate ferreux, il y a formation de bleu de Türnbull, ce qui empêche totalement de percevoir la formation de l'anneau brun.

La présence du ferricyanure rend également la réaction impossible, pour la même raison.

Le moyen suivant permet de rechercher l'acide nitrique dans le cas cité ci-dessus : il consiste simplement à éliminer le ferro ou le ferricyanure au moyen d'un léger excès d'une solution concentrée de chlorure de cadmium.

Le précipité insoluble de ferrocyanure ou de ferricyanure de cadmium formé est séparé par filtration, et la liqueur limpide peut alors être traitée par SO^4H^2 concentré.

On recherche l'acide nitreux de la même manière.

Sur le dosage du vanadium,

Par M. H. Cormimbœuf.

La méthode de dosage du vanadium indiquée par M. Truchot dans les *Annales de chimie analytique* (1) me fournit l'occasion de signaler aux lecteurs de ce Recueil une méthode de dosage de ce corps que j'emploie depuis de longues années.

Lorsqu'il s'agit de doser ce composé, on est souvent fort embarrassé ; la méthode la plus connue est celle qui consiste à précipiter le vanadium sous forme de vanadate d'ammoniaque, en saturant de chlorure d'ammonium la solution aqueuse du composé vanadifère amené à l'état de vanadate alcalin ; le sel ammoniacal de l'acide vanadique étant insoluble dans ces conditions, on lave avec une solution de chlorure d'ammonium, puis avec de l'alcool d'une concentration donnée ; cette méthode n'est pas toujours constante ; de plus, elle est peu prati-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 165.

que, attendu que le vanadium à l'état d'acide vanadique ne se précipite pas toujours complètement ; en un mot, il faut se placer dans des conditions bien déterminées, si l'on veut obtenir des dosages exacts. M'étant servi de cette méthode à plusieurs reprises, j'ai dû l'abandonner, parce qu'elle ne me donnait pas de résultats exacts dans les conditions où je me trouvais.

Bunsen avait indiqué une méthode basée sur le dégagement de chlore d'un poids déterminé d'acide vanadique ou de vanadate dans l'acide chlorhydrique.

Berzélius réduisait l'acide vanadique en solution acide par l'acide oxalique et précipitait la liqueur bleue par l'ammoniaque ; le précipité obtenu était calciné à l'air.

Roscoë, pour doser le vanadium, précipitait celui-ci par l'acétate de plomb, après l'avoir amené à l'état de vanadate alcalin ; il recueillait le vanadate de plomb formé, qu'il séchait à 100 degrés et qu'il décomposait par l'acide sulfurique ; il pesait le sulfate de plomb formé ; il calculait l'oxyde de plomb contenu dans ce sulfate de plomb, et il déduisait le poids de cet oxyde de plomb du poids de vanadate de plomb trouvé ; la différence donnait le poids de l'acide vanadique.

De ces trois méthodes, la dernière est seule intéressante, et c'est à elle que j'ai donné la préférence ; je l'ai modifiée de façon à la rendre plus exacte et plus constante.

Le composé vanadique est amené par les méthodes connues à l'état de vanadate de soude ou de potasse ; on le dissout dans l'eau ; on filtre, afin de séparer l'insoluble (oxyde de fer, magnésie, etc.) ; le filtratum est acidulé par l'acide acétique ; la liqueur prend une teinte jaune, caractéristique de la formation d'un vanadate acide ; on précipite par l'addition d'une quantité suffisante d'acétate de plomb ; dans ces conditions, l'acide vanadique est *complètement précipité* de sa solution, mais la composition du vanadate de plomb n'est malheureusement pas toujours constante et la pesée de celui-ci ne peut servir à doser le vanadium ; cela a, d'ailleurs, peu d'importance, comme on va le voir ; le vanadate précipité est filtré sur un filtre équilibré ; on le lave aussi bien que possible avec de l'eau pure, ou mieux, avec de l'eau additionnée d'acide acétique ; on le sèche à 100 degrés environ ; on pèse et l'on note le poids trouvé ; on détache du filtre tout le précipité ; on le pulvérise dans un mortier ; on pèse une partie de ce précipité, qu'on dissout dans l'eau acidulée avec l'acide nitrique ; il s'y dissout parfaitement ; on ajoute un petit excès d'acide sulfurique concentré, qui précipite tout le plomb à l'état de sulfate ; on étend d'un peu d'eau ; on

filtre, afin de séparer le sel de plomb et la liqueur filtrée est recueillie dans une petite capsule de porcelaine et évaporée à siccité au bain-marie ; on élève la température, afin d'enlever l'excès d'acide sulfurique ; on arrive finalement et graduellement au rouge naissant, et la capsule contient de l'acide vanadique parfaitement pur et en partie fondu ; on pèse celui-ci, et il suffit, par un calcul très simple, de calculer l'acide vanadique total contenu dans le vanadate de plomb trouvé.

J'ai eu, il y a quelques années, l'occasion d'employer cette méthode de Roscoë ainsi modifiée, et j'ai toujours obtenu de bons résultats ; la description en paraît *à priori* un peu longue et compliquée, mais, en pratique, elle est très simple et n'exige pas beaucoup de temps ; en vingt-quatre heures au plus, on peut faire un dosage.

Sur quelques réactions qualitatives propres aux diastases réductrices et oxydantes,

Par M. Emm. Pozzi-Escot, chimiste aux laboratoires de recherches de M. G. Jacquemin.

La microbiologie s'est enrichie, dans ces derniers temps, d'une classe nouvelle de diastases, que j'ai appelées *réductases*, car elles ont des fonctions réductrices qui m'ont conduit à les opposer aux diastases oxydantes déjà connues (1).

J'ai montré qu'il existe, entre ces deux groupes de diastases, des liens étroits, et que, dans les tissus végétaux ou animaux, un commensalisme parfait s'établit entre les actions oxydantes et les actions réductrices, commandées chacune par deux principes diastasiques différents. Cette existence simultanée des oxydases et des réductases dans certaines cellules végétales, que j'ai le premier signalée et mise en évidence, explique parfaitement tous les faits connus et établit que les réductases contribuent à modérer ou même à empêcher l'action oxydasique, tant qu'aucune action extérieure ne vient rompre l'équilibre.

Appliquée à ce cas particulier, l'étude des équilibres chimiques conduira, je l'espère, à d'intéressantes constatations.

La recherche des diastases réductrices est simple et met en jeu deux sortes de réactions : les unes, générales, et les autres, propres seulement aux *réductases*, qui sont aussi des *hydrogénases*, c'est-à-dire à celles dont la fonction réductrice résulte d'une

(1) Voyez *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 758. *Sur une nouvelle diastase réductrice extraite du Koji japonais et sécrétée par l'Eurotium Orizæ.*

faculté hydrogénante, tel, par exemple, que le philothion dont la découverte est due au Dr J. de Rey-Pailhade.

D'une façon générale, tous les individus du groupe des réductases agissent, vis-à-vis de l'eau oxygénée, comme le ferait une substance catalytique, et donnent un très abondant dégagement d'oxygène, mais il est facile de les distinguer des substances purement catalytiques, car elles ne donnent pas lieu à la réaction dite au gaïac, parce qu'elles conservent, dans cette action catalytique, leurs propriétés réductrices, et le gaïacosonide qui se forme, soit avec les autres diastases, dans les mêmes circonstances, soit avec les substances catalytiques proprement dites, est réduit, ici, aussitôt que formé, ainsi que je l'ai démontré.

Donc, chaque fois qu'un tissu vivant d'origine végétale ou animale manifestera des propriétés catalysantes vis-à-vis de l'eau oxygénée et ne donnera aucune réaction en présence de l'eau oxygénée et de la teinture de gaïac, on sera en droit de soupçonner la présence des réductases.

On cherchera alors si la substance agit sur une solution étendue de perchlorure de fer et de ferricyanure de potassium, si elle réduit l'indigo ou le tournesol, en l'absence de l'air.

Si, en même temps, la substance agit sur le soufre en poudre, pour donner de l'hydrogène sulfuré en présence du fluorure de sodium, on pourra affirmer la présence d'une *réductase*, et même d'une *hydrogénase*. La recherche de l'hydrogène sulfuré se fait facilement et sûrement avec une bande de papier imprégnée d'acétate de plomb.

La recherche des oxydases se fait généralement en utilisant une solution alcoolique de résine de gaïac, dont on fait une émulsion avec de l'eau. Sous l'influence d'une diastase oxydante, le liquide bleuit, même en l'absence d'eau oxygénée.

J'ai indiqué divers autres réactifs du groupe des indophénols, mais ceux ci sont trop sensibles, et j'ai dû en déconseiller l'emploi (1). De même, je considère comme absolument défectueux le réactif de Greiss et la métaphénylène-diamine ; on devra, suivant moi, s'abstenir rigoureusement d'en faire usage.

Enfin, la phtaline, obtenue en réduisant la phtaléïne du phénol, est un réactif intéressant ; les oxydases la ramènent de nouveau à l'état de phtaléïne, facilement décelable par une solution alcaline faible. Il est possible d'appliquer à cette recherche un grand nombre de diphénols et d'amido-phénols, qui agissent égale-

(1) Sur les oxydases de la levure, *L'Œnophile*, avril, 1902, p. 118-124.

ment, en particulier l'hydroquinone, qui donne assez facilement de la quinone et une quinhydrone.

On devra se souvenir, ainsi que je l'ai montré (1), que toutes ces réactions sont influencées par la présence des réductases. D'une façon absolue, il faudra prendre comme règle constante :

1° Effectuer la recherche des réductases en se mettant à l'abri du contact de l'air, et de toute substance susceptible de devenir une source d'oxygène ;

2° Opérer, au contraire, la recherche des oxydases en favorisant le contact de l'air.

Il faut, en effet, dans l'un et l'autre cas, se mettre dans des conditions convenables pour éloigner autant que possible l'état d'équilibre vers lequel tendent les réactions.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage rapide du manganèse dans l'acier. — M. Ch. Ramorino (*Moniteur scientifique*, juin 1902, p. 419). — 2 gr. d'acier, obtenus avec une machine à percer, sont attaqués par 30 cc. d'AzO^3H (D = 1,20). L'attaque a lieu à froid ; on laisse dissoudre le métal jusqu'à ce qu'on voie surnager des flocons de charbon mélangé de fer ; on achève la dissolution à chaud et l'on fait bouillir pendant quelques minutes, jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses soient entièrement chassées ; on verse alors avec précaution 20 cc. d'HCl bromé, obtenu en mélangeant 10 cc. d'HCl (D = 1,19) et 10 cc. d'eau bromée saturée ; le becher étant recouvert d'un entonnoir, on fait bouillir pendant 10 minutes, de manière à chasser le brome ; on dilue à 200 cc. avec de l'eau froide ; on verse le liquide dans un ballon d'un litre ; on ajoute 200 cc. d'eau bouillante et 25 gr. d'oxyde de zinc pur précipité ; on laisse déposer et l'on titre au moyen d'une solution de permanganate, suivant le procédé Volhard.

Nouveau phosphate de soude, le phosphate sesquisodique. — M. Joulie (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 mars 1902). — Lorsqu'on traite l'acide orthophosphorique (PhO^4H^3) par la soude, en présence de l'hélianthine, cet indicateur vire du rouge au jaune au moment où l'acide a reçu un équivalent de soude ; le virage de la phénolphtaléine ne se produit que lorsque la quantité de soude est portée à deux équivalents.

(1) Sur une cause d'erreur dans la recherche des diastases, *Annales de chimie analytique, 1902,* p. 185.

L'hélianthine marque la formation du phosphate monosodique ou phosphate acide, tandis que la phénolphtaléine marque la formation du phosphate disodique ou phosphate neutre.

Or, si l'on opère en présence du tournesol, on constate que la neutralité de la liqueur est obtenue après addition d'un équivalent et demi de soude ; l'action sur le tournesol, qui rougit par le phosphate monosodique et qui bleuit par le phosphate disodique, est donc intermédiaire entre les actions exercées sur les deux autres indicateurs ; M. Joulie conclut donc à l'existence d'un phosphate de soude intermédiaire, le phosphate sesquisodique ($Ph^2O^8Na^3H^3$) (1), qu'il a pu obtenir de la façon suivante : il a versé, sur du phosphate disodique cristallisé, la quantité d'acide phosphorique officinal (de densité 1,35) nécessaire pour produire une liqueur neutre au tournesol, soit 210 cc. pour 1 kilogr. de phosphate disodique ; il a obtenu ainsi la liquéfaction du mélange et un abaissement de la température allant jusqu'à — 13 degrés ; la liqueur, ramenée à 15 degrés, mesure un volume de 750 cc. et marque 48° Baumé ; concentrée à pellicule et maintenue en vase clos dans une étuve à la température de 45 à 50 degrés, elle laisse déposer des cristaux en prismes obliques, qui se forment lentement dans une eau mère de consistance sirupeuse. Ces cristaux, égouttés, lavés avec un peu d'eau distillée, desséchés, pulvérisés et analysés, avaient la composition suivante :

Acide phosphorique anhydre. . . .	53.00
Perte au rouge (eau).	11.50
Soude (par différence)	35.50

La formule du phosphate sesquisodique ($Ph^2O^8Na^3H^3$) exigerait :

Acide phosphorique anhydre. . . .	54.198
Eau	10.305
Soude	35.397

tandis que les formules des phosphates mono et disodique exigent, à l'état sec :

	Monosodique	Disodique
Acide phosphorique. . . .	59.16	50.00
Eau	15.00	6.34
Soude.	25.83	43.66

Si le phosphate sesquisodique analysé contient un peu plus d'eau que n'en comporte la formule théorique (11,50 au lieu de 10,305), cela tient à la difficulté de le dessécher complètement à 110 degrés, et aussi à l'eau mère interposée dans les cristaux.

Ce sel est soluble en toute proportion dans l'eau ; sa solution, concentrée à 1,50 de densité, se conserve sans cristalliser à la

(1) Il résulte d'une réclamation de M. Senderens, communiquée à *l'Académie des sciences* dans sa séance du 24 mars 1902, que l'existence du phosphate sesquisodique a déjà été signalée en 1882 par MM. Filhol et Senderens (voir *Comptes rendus*, t. XCIV, page 649).

température ordinaire ; elle est neutre au tournesol. Séché et pulvérisé, il n'attire pas l'humidité. Il n'est pas hygrométrique comme le phosphate acide et ne fixe pas d'eau de cristallisation comme le phosphate disodique.

Dosage volumétrique du méthylarsinate de soude. — M. E FALIÈRES (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 mai 1902). — Le méthylarsinate de soude pur cristallise régulièrement avec 6 molécules d'eau, qu'il perd complètement à la température de 120-130 degrés et qu'il reprend en grande partie dès qu'il est exposé à l'air ; cette constatation montre qu'il n'est guère facile de s'adresser au sel anhydre pour en effectuer le dosage ; il est préférable de prendre le sel à 6 molécules d'eau, dont le poids atomique est de 292, tandis que le poids atomique du sel anhydre est de 184.

Le procédé de titrage proposé par M. Falières consiste à précipiter l'acide méthylarsinique à l'état de méthylarsinate d'argent, mais, comme le méthylarsinate d'argent n'est pas complètement insoluble dans l'eau, il faut recourir à un artifice qui consiste à opérer le dosage en présence d'un excès de nitrate d'argent ; en effet, le méthylarsinate d'argent est absolument insoluble dans une solution de nitrate d'argent N/10 et même dans une solution N/20.

Lorsqu'on veut titrer un méthylarsinate de soude, on commence par s'assurer que ce sel ne contient ni chlorures, ni sulfates, ni arsénites, ni arséniates, ni phosphates, ni carbonates, ni iodures.

On pèse 0 gr. 20 de sel, qu'on dissout dans un verre avec 10 cc. d'eau distillée exactement mesurés ; on ajoute 40 cc. de solution décinormale de nitrate d'argent non acide (0 gr. 017 × 40 = 0 gr. 68 nitrate d'argent pour les 40 cc. d'eau) ; on agite et l'on filtre rapidement ; le filtratum, du volume total de 50 cc., en y comprenant la portion imprégnant le filtre et le précipité lui-même, contient tout le nitrate d'argent qui n'a pas été consommé pour la précipitation de l'acide méthylarsinique ; on détermine alors combien il faut employer de cc. de ce filtratum pour amener à la teinte sensible du chromate d'argent 10 cc. de solution N/10 de chlorure de sodium étendus de 30 cc. d'eau distillée. 10 cc. de chlorure de sodium N/10 correspondent à 0 gr. 17 de nitrate d'argent ; on déduit, par un simple calcul de proportion, le poids A de nitrate d'argent existant encore dans les 50 cc. du liquide en expérience ; ce poids A, soustrait de 0 gr. 68, donne le poids N de nitrate d'argent précipité à l'état de méthylarsinate d'argent ; on calcule le titre en centièmes du méthylarsinate de soude examiné, en appliquant la formule :

$$\frac{292 \times N \times 5 \times 100}{340}$$

dans laquelle 292 représente la molécule du méthylarsinate de soude ; 340, la double molécule du nitrate d'argent.

Iodures et bromures gênant la recherche de l'indican dans l'urine. — M. BERTAULT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 mars 1902). — Le procédé le plus ordinairement suivi pour la recherche de l'indican dans l'urine consiste à ajouter à l'urine un volume égal d'HCl, quelques cc. de chloroforme et quelques gouttes d'une solution étendue d'hypochlorite de soude ; on agite, et le chloroforme se colore en bleu si l'urine renferme de l'indican.

Il arrive parfois que la couleur est violette, au lieu d'être bleue; M. Bertault a constaté que, lorsque cette particularité se produit, c'est que l'urine renferme des iodures ou des bromures.

Pour éviter cette cause d'erreur, M. Bertault conseille de procéder de la manière suivante : après avoir fait le mélange d'urine, d'HCl, de chloroforme et d'hypochlorite, et après avoir agité, on enlève du tube, avec une pipette, la couche aqueuse ; on ajoute de l'eau distillée à la couche chloroformique, de manière à enlever la plus grande partie de ce qui peut rester d'acide, et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution de potasse, jusqu'à réaction alcaline ; la coloration due à l'iode ou au brome disparaît, et le chloroforme reste coloré ou non en bleu, suivant que l'urine contenait ou non de l'indican.

Cause d'erreur dans le dosage des composés xantho-uriques de l'urine. — M. ANDRÉ (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 7 mai 1902). — M. André signale une cause d'erreur dans le dosage des composés xantho-uriques de l'urine. On sait que la caféine et la théobromine, absorbées sous forme d'aliments ou de médicaments, sont éliminées par les urines après avoir subi une diméthylation dans l'organisme ; les produits résultant de cette transformation s'ajoutent donc aux produits xanthiques qui s'éliminent normalement par les reins ; de là une cause d'erreur très importante, lorsque l'urine dans laquelle on dose les composés xantho-uriques provient de malades prenant de la caféine ou de la théobromine.

Réactions colorées des globules rouges du sang des diabétiques. — M. LE GOFF (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 12 mai 1902). — Les globules rouges du sang des diabétiques ont une affinité particulière pour les couleurs basiques d'aniline ; lorsqu'on plonge une lame de verre, couverte de sang de diabétique fixé par la chaleur, dans une solution de la combinaison *éosine-bleu méthylène*, les hématies diabétiques s'emparent du bleu méthylène, tandis que les hématies du sang normal prennent *l'éosine*. Cette différence ne se produit pas si l'on a soin d'enlever l'hémoglobine par un lavage convenable. Il est donc vraisemblable que l'hémoglobine est l'un des facteurs de la réaction.

M. Le Goff a antérieurement montré que l'hémoglobine normale, fixée sur des lames de verre par la chaleur, ne colore pas les couleurs acides d'aniline, et qu'elle prend les couleurs basiques lorsqu'elle est additionnée de glucose, de lévulose ou de xylose.

Depuis cette époque, M. Le Goff a constaté que l'hémoglobine, additionnée d'aldéhyde éthylique ou d'acétone, se colore aussi par les couleurs basiques.

Partant de là, il a recherché s'il serait possible de produire la réaction propre au sang diabétique avec du sang normal additionné de glucose. Ses essais lui ont permis de constater que, dans ce cas, les globules prennent énergiquement le bleu méthylène, comme les hématies diabétiques ; les résultats ont été les mêmes en remplaçant le glucose par le lévulose, le xylose, l'aldéhyde ou l'acétone.

Le saccharose ne modifie pas la coloration des hématies du sang normal.

Le glucose n'agit pour modifier la réaction du sang normal que lorsqu'il est ajouté au sang frais.

M. Le Goff a encore constaté que, lorsqu'on détermine chez un lapin une glycosurie transitoire, en lui faisant une injection intraveineuse de glucose, le sang du lapin injecté se comporte comme le sang diabétique.

Il faut donc admettre que les deux facteurs de la réaction sont le glucose et l'hémoglobine. Ces deux corps semblent former, dans le sang des diabétiques, une combinaison spéciale qui permettra peut-être de préciser le mode d'oxydation des hydrates de carbone dans l'organisme et la cause de leur élimination dans le diabète sucré.

Dosage des alcaloïdes dans la noix de kola et dans l'extrait fluide de kola. — M. WARIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 avril 1902). — Le procédé que préconise M. Warin, pour doser les alcaloïdes dans un extrait fluide de kola, consiste à prendre 15 gr. de cet extrait, qu'on chauffe au bain-marie pour chasser l'alcool qu'il renferme ; on triture l'extrait obtenu avec 10 gr. de magnésie calcinée et 2 gr. d'eau ; on place le mélange humide dans un appareil Soxhlet et on l'épuise à l'aide du chloroforme ; si l'on n'a pas d'appareil Soxhlet, on place le mélange d'extrait, de magnésie et d'eau dans un flacon à large ouverture d'une capacité d'environ 200 cc. ; on verse dans ce flacon 150 cc. de chloroforme et l'on note le poids total du flacon et de son contenu ; on bouche le flacon avec un bouchon traversé par un tube de verre ayant un mètre de longueur ; on porte au bain-marie, et l'on maintient le chloroforme en ébullition pendant trois quarts d'heure ; après refroidissement et après avoir enlevé le bouchon et le tube, on pèse le flacon, et

l'on ajoute du chloroforme pour compléter le poids primitif, si le poids a diminué ; on agite ; on filtre ; on prend 100 gr. du filtratum, qu'on évapore au bain-marie ; le poids du résidu ainsi obtenu, multiplié par 10, donne la teneur en alcaloïdes bruts de 100 gr. d'extrait fluide.

Si l'on veut connaître la teneur en alcaloïdes purifiés, on chauffe au bain-marie les alcaloïdes bruts avec 10 gr. d'HCl étendu de 10 gr. d'eau ; on filtre, et l'on traite le filtratum par l'ammoniaque en excès ; on agite à trois reprises avec 20 gr. de chloroforme ; on décante, et l'on évapore à siccité les liqueurs chloroformiques réunies. Le résultat, multiplié par 10, donne le rendement de 100 gr. d'extrait fluide en alcaloïdes purifiés.

On constate que le poids d'alcaloïdes purifiés diffère peu de celui des alcaloïdes bruts ; l'écart est plus considérable si l'on dose les alcaloïdes dans la poudre de kola ; pour faire ce dosage, M. Warin prend 15 gr. de la poudre à essayer, qu'il triture avec 10 gr. de magnésie calcinée et 15 gr. d'eau ; on opère avec ce mélange comme on a opéré plus haut avec le mélange du résidu de l'évaporation de l'extrait fluide avec la magnésie et l'eau.

Dieterich emploie la chaux au lieu de la magnésie pour mettre les alcaloïdes en liberté, et son procédé donne un rendement supérieur de 0,10 p. 100 ; M. Warin préfère la magnésie, attendu qu'avec elle on évite les secousses brusques qui se produisent avec la chaux pendant l'ébullition du chloroforme.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche de l'arsenic par la méthode de Gutzeit. — M. J. BIRD (*The Analyst*, 1901, p. 181). — La méthode de Gutzeit est basée sur la formation d'un composé hydrogéné de l'arsenic sous l'action de l'hydrogène naissant produit par la réaction du zinc sur HCl ou SO^4H^2, en présence d'une substance contenant de l'arsenic. La présence de l'arsenic est mise en évidence au moyen d'un papier imbibé de bichlorure de mercure, sur lequel l'hydrogène arsénié produit une tache jaune. La commodité et la simplicité de cet essai le font employer d'une manière courante, quoiqu'il ait été reconnu que souvent ses indications n'étaient pas toujours concluantes.

Les principales objections qu'on peut faire à cet effet sont les suivantes :

1° On peut ne pas retrouver des traces d'arsenic, lorsque celui-ci est associé avec de grandes masses de substances comme certaines couleurs dérivés du goudron de houille, les savons, etc. ;

2° L'état d'oxydation du composé arsénical influe sur la rapidité de la formation de la tache et sur sa dimension. L'intensité de la tache est aussi influencée par le degré d'humidité du papier imbibé de chlorure mercurique ; une certaine sécheresse de celui-ci ou un excès d'humidité sont tous deux préjudiciables à la production d'une tache d'intensité convenable ;

3° De nombreux composés autres que l'arsenic peuvent donner des taches qu'on peut confondre avec celles produites par l'arsenic. Parmi ces composés, on peut citer l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène antimonié. L'hydrogène sulfuré et aussi l'hydrogène sélénié peuvent, il est vrai, être absorbés avant le passage du gaz sur le papier réactif, au moyen d'une solution d'acétate de plomb ; l'hydrogène phosphoré reste toujours une impureté possible, qu'il est difficile d'absorber et qui peut aussi teinter le papier au chlorure de mercure. L'auteur a essayé l'absorption de ce composé au moyen d'une solution de chlorure cuivreux, mais il n'a pu obtenir de résultats satisfaisants. L'hydrogène antimonié donne une coloration jaune-brunâtre, brune ou même quelquefois noire, mais ces colorations diverses s'affaiblissent graduellement, si l'on expose le papier à l'air ;

4° Aucune méthode simple n'a été publiée pour pouvoir déterminer avec certitude la nature de la tache due à l'arsenic et la différencier nettement des autres taches produites par les composés signalés plus haut.

La méthode Gutzeit présentant de graves inconvénients, l'auteur a cherché à la perfectionner.

Il résulte de ses essais que, pour avoir une réaction constante, l'essai doit remplir les conditions suivantes :

1° Solution complète d'un poids donné de zinc dans un temps donné ;

2° Maintenir une température constante dans la fiole d'attaque ;

3° Limitation du volume du liquide dans cette fiole.

Il emploie 4 gr. de zinc, qui doivent être complètement dissous en 15 minutes ; le volume doit être de 100 cc., et l'on doit maintenir constamment à l'ébullition.

L'appareil employé se compose d'une fiole d'attaque à fond plat, d'un volume de 150 cc., munie d'un petit refrigérant à reflux et d'un tube à entonnoir avec robinet, qui permet de régulariser l'arrivée de l'acide dans la fiole. L'extrémité supérieure du réfrigérant est recourbée et passe dans une petite fiole contenant une solution d'acétate de plomb à 10 p. 100 ; le gaz, après avoir traversé cette solution, est dirigé sur un papier imbibé de chlorure mercurique. On place dans la fiole 4 gr. de zinc bien exempt d'arsenic et coupé en petits morceaux ; on introduit en même temps la substance suspecte, préalablement dissoute dans 30 cc. d'eau. La solution est chauffée à l'ébullition sur une plaque métallique et

maintenue à cette température. On place dans l'entonnoir 15 cc. d'HCl pur, qu'on fait arriver goutte à goutte de façon que cette quantité soit entièrement écoulée dans la fiole au bout de 10 minutes. On maintient encore l'ébullition pendant 5 minutes.

Lorsqu'on opère avec de la bière, on emploie 70 cc. de ce liquide, 35 cc. d'HCl et 8 gr. de zinc.

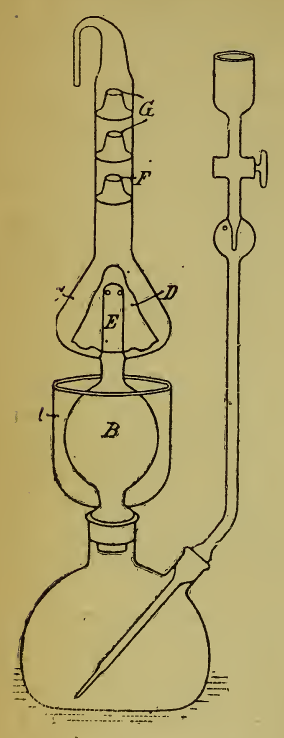
En opérant, comme l'indique l'auteur, à la température de l'ébullition, on peut caractériser l'arsenic dans certaines combinaisons qui, à froid, ne donneraient aucune réaction. Dans ces conditions, la tache donnée par un arséniate est identique avec celle donnée par un arsénite. 1/100 de milligr. d'arséniate donne une réaction nette au bout de 2 ou 3 minutes. Le sulfure d'arsenic précipité, à la dose de 1/50 de milligr., donne également la réaction. Le glucose en grande quantité gêne la réaction.

La bière ou les liquides similaires n'exigent aucun traitement préalable.

La limite de sensibilité de l'essai Gutzeit est de 1/100 de milligramme, soit à l'état d'acide arsénique, d'acide arsénieux ou même de sulfure. Cette quantité d'arsenic, réagissant à la température d'ébullition, donne, en 10 minutes, une tache sur un disque de papier au bichlorure de mercure d'un diamètre de 5 millimètres, et cette tache peut être identifiée sans aucune difficulté par deux réactions décrites plus loin. On peut obtenir

	ASPECT des taches	Acide chlorhydrique concentré	
		à froid	à l'ébullition
H^2S	Jaune brun sombre.	La tache se dissout lentement.	La tache se dissout immédiatement, laissant le papier incolore.
PhH^3	Jaune.	Jaune citron clair.	La tache est un peu accentuée, jaune citron clair:
SbH^3	Brun jaune ou noir brun ; la tache s'affaiblit par exposition à l'air.	La tache se dissout lentement.	La tache se dissout instantanément ; le papier conserve une teinte sombre.
AsH^3	Jaune orangé et brun orangé.	La tache s'accentue et devient jaune citron ou orangé.	La tache s'accentue et passe au rouge-brique ou au rouge brun.

une tache avec une proportion moindre d'arsenic, par exemple, 1/1000 de milligr., mais, dans ce cas, l'identification est plus difficile et peu concluante.



A, Récipient contenant l'eau de réfrigération. — B, Réfrigérant pour la vapeur d'eau dégagée. — D E, Entonnoir renversé permettant le lavage du gaz dans la solution d'acétate de plomb à 10 p. 100 contenu dans le récipient C. — F G., tubes supports, le premier de 20 millimètres, les deux autres de 5 millimètres pour placer les disques de papier au bichlorure de mercure qui sont maintenus par les tubes de verre s'emboitant l'un dans l'autre.

Pour concentrer et augmenter l'intensité de la tache d'arsenic, l'auteur emploie le dispositif suivant : un tube de verre assez large est rétréci à l'une de ses extrémités, de manière à avoir un diamètre de 5 millimètres environ ; sur ce tube, on fixe, à l'aide d'un mucilage épais, un disque de papier mercurique imbibé d'une solution de bichlorure de mercure à 5 p. 100 ; un second tube de même forme, supportant aussi un disque de papier, est placé sur le premier, et les deux tubes sont réunis par un joint en caoutchouc ; le tout est encore surmonté d'un troisième tube, dont l'extrémité supérieure est recourbée et étirée, pour éviter que le gaz se dégage trop librement. Le tube inférieur communique avec le flacon contenant la solution d'acétate de plomb dont il a été déjà fait mention. Avec ce dispositif, l'hydrogène mélangé d'hydrogène arsénié passe au travers des pores du papier mercurique, et cela avec une faible pression. On obtient ainsi le dépôt complet de l'arsenic. La pression produite dans ces conditions dans l'appareil est telle qu'il faut, pour l'équilibrer, 10 à 15 centimètres de hauteur du liquide dans le tube à entonnoir.

Afin d'identifier la tache produite sur le papier mercurique, l'auteur propose deux réactions : l'une, consistant à faire agir HCl à chaud et à froid ; l'autre, consistant à faire agir le protochlorure d'étain, comme l'a indiqué Bettendorff.

Le tableau de la page précédente montre les réactions obtenues en faisant agir HCl sur les taches produites sur le papier mercurique.

Pour appliquer les réactions précédentes, les disques de papier

mercurique portant les taches sont détachés de leurs tubes supports avec une baguette légèrement humide. Ils sont placés dans un verre de montre avec environ 1 cc. d'HCl pur et bien exempt de chlore ; on chauffe jusqu'à l'ébullition. Le liquide est jeté, et l'opération précédente est répétée une seconde fois. Le traitement préliminaire avec HCl a pour but d'enlever le sel mercurique, qui masquerait la réaction caractéristique du protochlorure d'étain. Les disques sont ensuite traités par 0 cc. 5 d'HCl, et l'on dissout le composé arsenical en ajoutant une ou plusieurs gouttes d'HCl bromé (1). Le liquide jaune pâle obtenu est transvasé dans un tube à essais, et l'on ajoute un volume égal d'une solution de chlorure stanneux obtenue en dissolvant 30 gr. de ce sel dans 150 cc. d'HCl, et faisant bouillir ce mélange avec des fragments d'étain. En chauffant, il se produit la coloration brunâtre caractéristique indiquée par Bettendorff. Les taches produites par le phosphore, le soufre, l'antimoine donnent, dans ce cas, un résultat négatif. Afin de faciliter la recherche de l'arsenic par le procédé décrit ci-dessus, M. Tyrer a construit un appareil qui réunit en une seule pièce le refrigérant, le flacon laveur à acétate de plomb et les tubes porte-disques de 5 millimètres. Il est entièrement construit en verre, à joints rôdés, et peut se nettoyer facilement. On opère comme nous l'avons indiqué. Le constructeur a ajouté un troisième tube permettant de supporter un disque de papier mercurique de 20 millimètres, qu'on emploie pour le cas où l'arsenic se trouverait en quantité considérable.

H. C.

Dosage et séparation de l'acide chlorhydrique mélangé d'acide cyanhydrique. — MM. Th. W. RICHARD et SIDNEY KENT SINGER (*Amer. chem. Journ.*, 1901, p. 205). — Les auteurs ont trouvé que HCl et l'acide cyanhydrique peuvent être séparés par l'ébullition de leur solution aqueuse. On doit faire bouillir le liquide à analyser dans une cornue inclinée sous un angle de 45°, l'eau évaporée pendant l'ébullition étant remplacée de temps en temps. Les solutions ne doivent pas être d'une concentration supérieure à celles correspondant aux solutions N/10. Lorsqu'il y a peu d'HCl, deux heures d'ébullition sont suffisantes pour déplacer complètement l'acide cyanhydrique, mais, lorsque les solutions contiennent une plus grande proportion d'HCl, huit ou neuf heures sont nécessaires. La différence entre la manière de se conduire de ces acides est due à leur grande différence de dissociation en solution aqueuse.

H. C.

(1) Ce réactif se prépare en ajoutant à HCl concentré pur une quantité de brome suffisante pour lui donner une forte coloration jaune.

Extraction du brome. — M. ANSON G. BETTS (*Engineering and mining Journal*, 1901, p. 783). — L'auteur propose d'extraire le brome de certaines eaux salées, en mettant à profit la propriété qu'il possède de former un précipité de tribromophénol au contact de l'acide phénique.

Le procédé consiste à mettre en liberté le brome au moyen de l'eau chlorée ; on sature l'eau salée dechlore et l'on ajoute à cette eau salée chlorée une solution de phénol pur. Il est indispensable de ne pas opérer en présence d'un excès de chlore. Le phénol tribromé obtenu est cristallin, tandis qu'avec le phénol impur, le précipité est goudronneux.

On fait sécher le précipité, et la majeure partie du brome est recueillie à l'état d'acide bromhydrique ; le restant est obtenu en brûlant le résidu et en faisant passer les produits de la combustion dans une solution alcaline ou dans une solution de bromure ferreux.

On peut régénérer le phénol en réduisant le précipité par le fer et SO^4H^2.

Conservation des solutions. — M. F.-H. ALCOCK (*Pharmaceutical Journal*, 1901, 2, p. 717.). — Les solutions d'acétate de soude, d'acide tartrique, d'émétique et d'hyposulfite de soude, qui sont de conservation si difficile, sont rendues inaltérables par l'addition d'une petite quantité de sulfure de carbone, dont l'action n'a rien de nuisible sur les réactions à effectuer avec les solutions ainsi traitées. A. D.

Calcul des résultats d'analyse d'eaux et dosage indirect des alcalis. — M. W. FISHER (*The Analyst*, 1902, p. 137). — Pour faciliter les calculs et les vérifications d'analyses d'eaux, il faut calculer les proportions moléculaires relatives des acides et des bases, en divisant la quantité trouvée de chacun d'eux par leur poids moléculaire respectif ; on fait ensuite le total des acides et des bases séparément. Si l'analyse est exacte, les totaux doivent être identiques ; si l'on remarque une différence, celle ci indique, soit une erreur d'analyse, soit la présence de composés neutres dans le résidu des substances solides totales.

Voici un exemple de ces calculs :

	Milligrammes par litre	Poids moléculaires	Proportions moléculaires
Matières solides totales séchées à 100 degrés	243.00		
Matières solides totales séchées à 240 degrés	230.00		
Soude (Na^2O)	53.14	62	0.8571
Magnésie (MgO)	11.99	40	0.299
Chaux (CaO)	35.28	56	0.630
Total des bases	100.41		1.7861

	Milligrammes par litre	Poids moléculaires	Proportions moléculaires
	—	—	—
Chlore (Cl_2)......	18.00	71	0.2535
Acide sulfurique (SO^3)........ .	103.88	80	1.2985
Acide carbonique (CO_2)........	9.55	44	0.2170
Acide nitrique (Az_2O^5)	0.84	108	0.0077
Total des acides	132.27		1.7767
Moins l'oxygène correspondant à Cl^2.................	4.07		
	128.20		
Total des sels	228.58		
Silice, etc....................	1.42		
Matières solides totales........	230.00		

L'association des acides avec les bases devient très simple lorsqu'on emploie les proportions moléculaires ; ainsi 0,2535 molécules de chlore exigent 0,2535 molécules de sodium pour former le chlorure de sodium, aucune correction pour l'oxygène équivalent n'étant nécessaire.

Voici quel est le calcul pour l'eau envisagée ci-dessus :

	Molécules		Poids moléculaires		
	—		—		
2 NaCl....... ...	0.2535	×	117	=	29.66
2 $NaAzO_3$..........	0.0077	×	170	=	1.31
Na^2 SO_4	0.5959	×	142	=	84.62
Mg SO^4...........	0.2990	×	120	=	35.88
Ca SO^4...........	0.4036	×	136	=	54.89
Ca CO^3...	0.2264	×	100	=	22.64
Total des sels.................					229.00

Les proportions moléculaires peuvent aussi être employées avec avantage pour le dosage indirect des alcalis. Le dosage direct de la soude dans les eaux est long et ennuyeux ; aussi, dans les analyses techniques, ne le fait-on généralement pas. Cependant la connaissance de la quantité de cet alcali dans l'eau est souvent très utile pour déterminer et établir approximativement la proportion des sels contenus dans une eau. Il est généralement impossible d'arriver à déduire la proportion de soude par déduction des autres constituants du résidu total des matières solides, et cela, parce que beaucoup de résidus riches en sulfates retiennent de l'eau en quantité variable, suivant les conditions de dessiccation.

Mais, lorsqu'on a dosé les autres éléments, la différence entre le poids moléculaire total des acides et celui des bases donne avec une approximation suffisante la quantité de cet alcali.

Dans l'analyse précédente, le total des proportions moléculaires pour les acides étant 1.7837, les bases devant être égales

si l'on déduit du premier chiffre 0,929 molécules produites par la chaux et la magnésie, la différence 0,8547 représente la soude, y compris quelques traces de potasse. Ce nombre, multiplié par 62, qui est le poids moléculaire de Na^2O, donne 52 milligr. 99 par litre, chiffre un peu plus faible que celui déterminé directement : 53 milligr. 14.

Les résultats, du reste, peuvent être contrôlés par le dosage des bases totales à l'état de sulfates.

L'exemple suivant permettra de se rendre un compte exact de la façon d'opérer :

Matières totales solides à 100 degrés...............	79.24
Matières totales solides à 240 degrés................	78.12

	Milligrammes par litre	Poids moléculaires	Proportions moléculaires
	—	—	—
Cl................	9.70	71	0.1366
SO^3...............	4 66	80	0.0582
CO^2...............	21.56	44	0.4900
			0.6848
MgO..............	0.5	40	0.0125
CaO..............	1.4	56	0.0250
Na^2O (par différence).	40.12	62	0.6473
			0.6848

	Molécules		Poids moléculaires		Milligrammes
	—		—		—
2 Na Cl...........	0.1366	×	117	=	15.98
Na^2SO^4...........	0.0582	×	142	=	8.26
Na^2CO^3...........	0.4525	×	106	=	47.96
Mg CO_3...	0.0125	×	84	=	1.05
Ca CO^3............	0.0250	×	100	=	2.5
Silice					2.5
Fe^2O^3					0.84
					79.09

H. C.

Sur la méthode à l'argent de Reichard pour le dosage de la morphine dans l'opium. — M. Ph. SCHIDROWITZ (*The Analyst*, avril 1902, p. 117). — Reichard (1) a indiqué, pour le dosage de la morphine dans l'opium, un procédé qui consiste à déterminer la proportion d'argent que réduit la morphine lorsqu'elle agit sur une solution de chlorure d'argent ammoniacal. D'après Reichard, la morphine est le seul des alcaloïdes de l'opium qui, dans les conditions où il opère, exerce une action réductrice sur la solution argentique.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 308.

L'auteur a étudié ce procédé ; il a trouvé, en premier lieu, que, si les indications données par Reichard sont littéralement suivies, il est pratiquement impossible, à cause de la formation d'argent colloïdal, de laver convenablement le précipité d'argent réduit ; cette difficulté peut-être néanmoins facilement évitée en employant, comme liquide de lavage, une solution de chlorure d'ammonium à 20 p. 100, contenant une petite quantité d'ammoniaque. En second lieu, et contrairement à ce que dit Reichard, l'auteur a trouvé que, après la précipitation par l'ammoniaque et la filtration, le filtratum exerce encore une action réductrice considérable sur le réactif argentique, et, dans ces conditions, il est aussi nécessaire de faire usage de la solution de chlorure d'ammonium indiquée plus haut pour pouvoir filtrer et laver l'argent réduit.

L'échantillon d'opium employé par l'auteur était un opium de Perse de bonne qualité, qui avait été, au préalable, analysé par plusieurs méthodes connues et qui contenait 10,98 p. 100 de morphine.

Si, comme Reichard l'indique, on emploie 5 gr. d'opium, on obtient de l'argent réduit en trop grande quantité pour pouvoir être facilement manié, et les résultats indiqués plus loin par l'auteur, sont obtenus en employant un poids beaucoup moindre, soit 2 gr. La solution de chlorure d'argent ammoniacal contenait 5 p. 100 d'AgCl, et 5 cc. de celle-ci devaient être suffisants, d'après Reichard, pour obtenir une réduction complète. Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous :

1° Résultats obtenus en opérant sur 2 gr. d'opium :

Nombre de cc. de solution d'argent employée	Poids du précipité d'argent	Morphine p. 100
—	—	—
5	0,15049	10,54
7	0,21189	14,85
8	0,25369	17,77
16	0,39609	27,75
30	0,29929	20,98

2° Résultats obtenus après précipitation avec l'ammoniaque :

Nombre de cc. de solution d'argent employée	Poids d'argent précipité
—	—
5	0,1459
10	0,2591
20	0,2189

Ces résultats montrent que la quantité d'argent réduit ne dépend pas de la proportion de morphine, mais plutôt de la quan-

tité de solution d'argent employée. Il est curieux aussi de constater, dans deux séries d'essais, que l'addition d'une très grande quantité de solution d'argent donne des résultats *plus faibles* que ceux obtenus par une addition modérée de cette même liqueur. En résumé, l'auteur estime que, dans les conditions actuelles, cette méthode ne peut être utilisée. H. C.

Procédé de titrage du quinquina et de ses préparations. — M. F. DE MYTTENAERE (*Bull. de l'Acad. royale de médecine de Belgique*, séance du 25 janvier 1902). — Tous les chimistes qui se sont occupés du titrage des quinquinas savent combien grandes sont les difficultés de ces opérations analytiques, car, à la résistance qu'oppose le quinquina à l'action des dissolvants des alcaloïdes, viennent s'ajouter la nécessité de purifier convenablement ces alcaloïdes, quand il s'agit d'un dosage gravimétrique, le choix d'un indicateur suffisamment sensible, quand il s'agit d'un dosage titrimétrique.

Voici comment l'auteur décrit le nouveau procédé qu'il propose pour le dosage des alcaloïdes des quinquinas.

A. *Dosage des alcaloïdes des écorces.* — 7 gr. d'écorce de quinquina finement pulvérisée (tamis XXX) (1) sont introduits dans un ballon de 200 cc. de capacité et additionnés de 140 gr. de chloroforme et 10 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100. On laisse en contact pendant trois heures, en agitant de temps en temps. Au bout de ce temps, on ajoute 3 gr. de gomme adragante et 20 cc. d'eau distillée; on agite fortement et, pour finir, d'un mouvement giratoire pour faciliter l'agglomération de la masse formée et la séparation du chloroforme. On laisse déposer pendant une heure, puis on filtre rapidement 100 gr. de solution chloroformique; on distille le chloroforme et l'on dessèche au bain-marie le résidu alcaloïdique. Celui-ci est redissous dans la plus petite quantité de chloroforme nécessaire, et la solution ainsi obtenue est versée dans une boule à décantation contenant 15 cc. de solution décinormale d'HCl; on lave le vase à deux reprises avec 5 cc. de chloroforme, puis, une troisième fois avec une quantité d'éther suffisante pour faire surnager le mélange éther-chloroforme ainsi formé. On agite vivement, pendant cinq minutes, puis on filtre la solution acide sur un filtre mouillé et on lave à trois reprises le liquide éthéré avec 10 cc. d'eau distillée. Le filtre est lavé encore une dernière fois, et l'on titre alors l'excès d'acide par la solution décinormale de soude avec l'hématoxyline comme indicateur; le nombre de centimètres cubes de solution chlorhydrique employés, multiplié par 0,0309, donne le titre alcaloïdique pour 5 gr. de quinquina.

(1) Le tamis XXX présente trente mailles par centimètre de longueur.

On rapporte à 100 gr. en tenant compte de l'humidité de la poudre, si l'on avait négligé de la déterminer avant le dosage.

B. *Dosage des alcaloïdes dans la teinture et dans l'extrait de quinquina.* — 35 gr. de teinture ou 7 gr. d'extrait fluide ou 3 gr. 50 d'extrait sec, préalablement dissous dans l'alcool dilué, sont évaporés sur 10 gr. de pierre ponce en poudre. Le résidu de cette opération est soigneusement pulvérisé et introduit dans un matras dans lequel on verse 70 gr. de chloroforme pour 5 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100 et 10 cc. d'eau distillée. On laisse en contact pendant deux heures, en agitant de temps en temps. On ajoute alors 2 gr. de poudre de gomme adragante; on agite jusqu'à séparation du chloroforme et on laisse déposer pendant une demi-heure; on filtre sur un filtre bien sec, et le reste du dosage s'opère comme ci-dessus. Les résultats obtenus correspondent à 25 gr. de teinture, 5 gr. d'extrait fluide, 2 gr. 50 d'extrait sec. On rapporte à 100.

Observations sur le dosage volumétrique avec l'hématoxyline comme indicateur. — Dans les liquides acides obtenus par le procédé ci-dessus, le titrage se fait facilement, mais il est indispensable d'opérer avec deux burettes contenant des solutions d'alcali et d'acide décinormales. On ajoute au liquide à titrer une dizaine de gouttes de solution d'hématoxyline au 1/100, préparée depuis un certain temps, puis on verse la liqueur alcaline, jusqu'à ce que, par un excès, on obtienne un changement de teinte caractéristique et que la couleur, jaune d'abord, passe au rouge violacé. Si cette teinte n'était pas franche, malgré l'excès d'alcali, on ajouterait encore quelques gouttes de l'indicateur.

On verse ensuite prudemment l'acide titré, jusqu'à ce que la teinte redevienne jaune ou jaunâtre, et l'on sature enfin, avec la même prudence, l'excès d'acide ajouté, jusqu'à ce que, en regardant le liquide dans l'axe du vase, par transparence sur une surface blanche, la couleur soit nettement passée du jaune au rouge violacé. On peut alors, pour plus de sûreté, répéter sur le même liquide plusieurs fois les changements de teinte et acquérir ainsi la notion exacte de la fin de la réaction.

Le multiplicateur indiqué par l'auteur est de 0,0309 par cc. d'acide décinormal saturé par les alcaloïdes; il correspond au poids moléculaire moyen d'un mélange à parties égales de quinine et quinidine, d'une part, de cinchonine et cinchonidine, d'autre part, le poids moléculaire des premiers étant 324, celui de la cinchonine et de la cinchonidine, 294.

Réaction de la thalléioquine. — La réaction de la thalléioquine peut fort bien se faire, tout en employant la méthode de dosage ci-dessus. Après avoir prélevé les 100 gr. de chloroforme, représentant 5 gr. d'écorce de quinquina, on recueille encore, dans une petite capsule, 5 ou 10 gr. de chloroforme, qu'on évapore ; on dissout le résidu dans une goutte ou deux d'acide acétique, et

l'on amène, au moyen d'eau distillée, à 2 cc. 5 ou 5 cc., selon qu'on a recueilli 5 ou 10 gr. de chloroforme. 1 cc. de cette solution, agité avec 10 cc. d'eau de brome diluée au centième, doit donner, par addition de 5 à 10 gouttes d'ammoniaque, une belle coloration verte.

Réactions différentielles des chlorhydrates de cocaïne, d'eucaïne A et d'eucaïne B. — M. C.-L. PEARSON (*Journal of the american chemical Society*, 1901, p. 885).

	Chlorh. d'eucaïne A.	Chlorh. d'eucaïne B.	Chlorh. de cocaïne.
Solution aqueuse d'iodure de potassium au 1/10.	Précipité blanc soyeux.	Rien.	Rien.
Ammoniaque.	Précipité ne se redissolvant qu'avec un très grand excès d'ammoniaque.	Précipité se dissolvant dans un excès d'ammoniaque.	Précipité se dissolvant dans un excès d'ammoniaque.
Solubilité dans l'eau et dans l'alcool.	Soluble dans son poids de liquide	Insoluble dans son poids de liquide.	Soluble dans son poids de liquide.
Calomel et eau.	Coloration grise se produisant lentement.	Rien.	Coloration gris-noirâtre immédiate.
Solution de permanganate de potasse.	Décoloration immédiate.	Décoloration immédiate.	Coloration persistant très longtemps.

Addition de substances étrangères aux farines et aux pâtes alimentaires. — M. J. BIMBI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1901, p. 631). — Depuis quelque temps, quelques industriels emploient, sous le nom d'*acidifuge*, pour empêcher le développement de l'acidité des farines et des pâtes alimentaires, et les préserver des moisissures et des mites, un mélange de bicarbonate de soude, d'alun et de jaune naphtol S.

On peut facilement reconnaître la présence du bicarbonate de soude et de l'alun par les méthodes ordinaires. Quant au jaune naphtol S, il teint très facilement la laine en liqueur acide.

C. F.

Recherche du seigle ergoté dans la farine. — M. G. LAGERHEIM (*Svensk kemisk Tidskrift*, 1901). — La farine, préalablement traitée par l'eau chlorhydrique à la manière ordinaire, est colorée au moyen d'une solution alcoolique de diméthylamidoazobenzol, de thionine et de safranine. Les fragments de seigle

ergoté se colorent en jaune et se distinguent facilement, à l'aide d'un faible grossissement, des fragments de son, qui sont colorés en bleu, en violet ou qui sont bariolés. C. F.

Essai des farines. — M. A. ZEGA (*Chem. Zeit.*, 1901, p. 540). — L'auteur a découvert un nouveau réactif permettant de différencier les bonnes farines de celles qui sont altérées ou de qualité inférieure. Il le prépare en diluant à 200 cc., avec de l'eau distillée, 3 cc. d'une solution alcoolique concentrée de fuchsine et en y faisant passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à décoloration. On fait alors une nouvelle dilution de cette liqueur à 1/10.

1 gr. de la farine à examiner est agité avec 10 cc. d'eau distillée, et l'on ajoute au mélange 1 cc. du reactif; on observe la coloration qui se manifeste au bout de deux à trois minutes; la farine de froment pure et non altérée reste incolore, tandis que celle qui est altérée prend, suivant son degré d'altération, une coloration rouge plus ou moins intense.

La farine qui sert à préparer le pain noir se colore toujours un peu, car les fragments d'écorce du grain se colorent très facilement.

Pour les farines altérées, il est bon d'éliminer les pelotes. Avec les farines riches en son, il faut prendre 1 cc. 5 ou 2 cc. du réactif.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Les nouveautés chimiques pour 1902, par C. POULENC docteur ès sciences. — 1 vol. de 344 pages avec 214 figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille). — Prix : 4 fr. — Voici la septième année que M. Poulenc publie ce travail, dans lequel sont méthodiquement passés en revue les nouveaux appareils de laboratoire et les méthodes nouvelles de recherches appliquées à la science et à l'industrie. Comme les précédents, ce volume rendra de grands services aux chimistes, en raison de l'extension toujours croissante que prennent les publications françaises et étrangères de chimie pure et appliquée.

On a rangé dans un premier chapitre les nouveaux appareils de physique s'appliquant à la chimie : détermination des densités, des hautes températures des points de fusion, etc.

Le 2e chapitre comprend les appareils de manipulation chimique : brûleurs à gaz, étuves à dessiccation, régulateurs de température, appareils d'extraction, appareils à production de gaz, etc.

Le 3e chapitre passe en revue les appareils d'électricité se rattachant aux opérations chimiques : régulateurs, interrupteurs, transformateurs, voltmètres, etc.

Le 4e chapitre est destiné à l'analyse en général, puis à l'analyse des gaz, à l'analyse métallurgique, aux analyses d'industrie chimique, à

l'analyse des substances alimentaires et à l'analyse médicale (uréomètres, dispositifs cryoscopiques, etc.)

Enfin, dans le 5e chapitre, ont été rassemblés tous les appareils intéressant la bactériologie.

Le mixte et la combinaison chimique (*Essai sur l'évolution d'une idée*), par P. Duhem, correspondant de l'Institut de France, professeur de physique théorique à la Faculté des Sciences de Bordeaux. — 1 vol. de 216 pages (C. Naud, éditeur, 3, rue Racine). Prix : 3 fr. 50. - - Ce volume est la réunion d'études qui ont paru d'abord dans la *Revue de philosophie* ; c'est donc aux philosophes qu'elles étaient destinées. En suivant, au cours du développement de la science, l'évolution d'une notion, la notion de *mixte*, l'auteur a voulu marquer les principales directions qui ont, pendant plus de trois siècles, orienté les théories physiques. Alternativement atomistiques, cartésiennes, newtoniennes, ces théories semblent reprendre aujourd'hui la voie abandonnée depuis le xvie siècle, la méthode péripatéticienne.

« Bien que ce livre n'ait pas été écrit à leur intention, dit l'auteur dans sa préface, nous serions heureux que les chimistes y trouvassent matière à réflexion ».

Et nous sommes, en effet, convaincu que les chimistes liront ce volume avec grand intérêt.

L'auteur a divisé son sujet en deux parties. La première partie traite des sujets suivants : *Des origines à la révolution chimique*. — I. Le mixte selon les atomistes et selon les péripatéticiens. — II. La notion de mixte au dix-septième siècle. — III. La notion de mixte au dix-huitième siècle jusqu'à la révolution chimique : l'Ecole newtonienne. — IV. La notion de mixte au dix-huitième siècle, jusqu'à la révolution chimique : l'Ecole empirique.

Dans la seconde partie, voici les sujets traités : *De la révolution chimique jusqu'à nos jours*. — I. Le corps simple. — II. La loi des proportions définies. — III. La formule chimique brute et les masses équivalentes. — IV. La substitution chimique. — V. Le type chimique. — VI. Les types condensés, la valeur et la formule développées. — VII. Les isomères et la stéréochimie. — VIII. La théorie atomique. Critique de cette théorie. — IX. La mécanique chimique : premières tentatives. — X. La mécanique chimique fondée sur la thermodynamique.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE sortant d'une des plus grandes usines de produits chimiques de France demande une place. Excellentes références. — S'adresser au Bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris 3e, aux initiales E. D.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne, L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Origine de l'arsenic contenu dans certaines bières,

Par M. A. Petermann.

Vers la fin de 1900, les journaux ont signalé de nombreux cas d'empoisonnement observés à Manchester d'abord, dans d'autres villes anglaises ensuite, et dus, d'après le docteur Reynolds, à l'usage quotidien de certaines bières reconnues comme renfermant, d'après ses analyses, de 2 à 70 milligr. d'arsenic par litre.

Les consommateurs de ces bières furent extrêmement étonnés de ces révélations; les chimistes ne l'étaient nullement. Le glucose et le sucre interverti entrant fréquemment dans la préparation des bières ordinaires, et ces succédanés du malt étant obtenus par l'action de l'acide sulfurique du commerce, qui est très souvent arsenical, sur la fécule et sur le saccharose, ces bières peuvent conséquemment contenir des proportions plus ou moins élevées d'acide arsénieux (1).

Les défenseurs des brasseurs, qui n'avouent pas volontiers la substitution des sucres au malt, tout en s'inclinant devant le fait indéniable de la présence de l'arsenic dans certaines bières, rejetèrent la responsabilité de cette présence sur le malt préparé avec des orges fumées aux superphosphates, c'est-à-dire aux phosphates traités par l'acide sulfurique. Cette accusation devait naturellement augmenter l'émotion du public; en effet, toutes nos céréales alimentaires, aussi bien le froment et le seigle que l'orge, reçoivent actuellement des fumures à l'engrais chimique comprenant généralement des superphosphates. Au point de vue de l'hygiène, comme au point de vue d'une industrie florissante, produisant annuellement 5 milliards de kilogr. de superphosphate, la question devenait d'une importance capitale.

Consulté de divers côtés sur l'exactitude de cette affirmation, j'ai étudié avec M. Hendrick la question de plus près, particulièrement au point de vue des engrais employés et des orges.

(1) Il ne faut cependant pas exagérer le danger; l'examen de 14 échantillons de glucose, de sirop, de sucre interverti nous a donné le résultat suivant:

Dans 8 échantillons, point d'arsenic; dans 5, des traces nettes; dans un, une quantité appréciable. La chaux ajoutée lors de la fabrication pour précipiter l'acide sulfurique, élimine aussi la plus grande partie de l'acide arsénieux, l'arsénite de chaux étant peu soluble.

a) *Recherche de l'arsenic dans les superphosphates de fabrication belge.* — Nous avons soumis à l'analyse 9 échantillons de superphosphate, dont 7 provenaient directement des principales usines du pays et 2 représentaient les engrais achetés pour notre jardin d'expériences.

On a opéré chaque fois sur la solution chlorhydrique d'une prise d'essai de 100 gr. de superphosphate. La méthode employée a été celle par distillation en présence de l'acide chlorhydrique et d'un réducteur (Frésénius, p. 1054), méthode dont les résultats cadrent parfaitement avec la précipitation du sulfure d'arsenic, séparé d'après la marche classique. Voici les chiffres obtenus :

	Arsenic p. 100.	Acide arsénieux p. 100.
	—	—
N° 1 . . .	0.026	0.034
— 2 . . .	0.017	0.022
— 3 . . .	0.049	0.065
— 4 . . .	traces	traces
— 5 . . .	0.019	0.025
— 6 . . .	traces	traces
— 7 . . .	0.136	0.180
— 8 . . .	0.041	0.054
— 9 . . .	0.031	0.041

Il résulte de ces analyses que l'acide sulfurique obtenu par le grillage de certaines pyrites et blendes renferme une proportion d'acide arsénieux assez élevée pour que les superphosphates fabriqués avec cet acide en accusent encore des quantités sensibles.

b) *Le superphosphate arsenical doit-il être considéré comme nocif ?* — Les constatations précédentes ne peuvent avoir des conséquences fâcheuses au point de vue agricole. En employant, par hectare, la dose élevée de 1.000 kilogr. de superphosphate n° 7 (le plus impur des échantillons analysés), on introduit dans le sol 1 kilogramme 8 d'acide arsénieux. La couche arable d'un hectare, à la profondeur de 20 centimètres, pesant environ 2 millions 3 de kilogr., la terre fumée accuserait un taux de 0.00008 p. 100 d'acide arsénieux, en n'admettant aucune perte de ce toxique soit par dissolution, soit par transformation en arsénite de chaux très peu soluble, soit enfin par réduction

D'après Sorauer, l'acide arsénieux incorporé directement au sol, ou amené peu à peu par des fumées d'usines, devient toxique (1) lorsqu'il atteint le taux de 0.1 p. 100. Pour arriver à cette

(1) La nocuité des arséniates alcalins ajoutés aux cultures dans l'eau ou à la terre est naturellement beaucoup plus grande (Stoklassa).

limite nocive, il faudrait supposer une application annuelle, répétée pendant *dix siècles*, de 1.000 kilogr. de superphosphate, application qui serait, du reste, absolument irrationnelle.

c) *L'orge récoltée sur des champs fumés au superphosphate et les malts renferment-ils de l'arsenic?* — Le fait que l'arsenic, lors de l'enquête anglaise, n'a été constaté que dans les bières ordinaires et non dans les bières fabriquées exclusivement à l'aide du malt et du houblon, d'une part ; d'autre part, la démonstration faite par Nobbe que les végétaux refusent d'absorber des quantités quelque peu sensibles d'acide arsénieux, même dans les cas où l'application d'arséniate de potasse avait provoqué des troubles physiologiques, permettent *a priori* de répondre négativement.

Cependant, vu l'importance de la question qui nous occupe, nous avons tenu à nous assurer expérimentalement de la présence ou de l'absence de l'arsenic dans les orges.

Nous nous sommes procuré 14 échantillons d'orge et d'escourgeon recueillis par les agronomes de l'Etat sur des points très différents du pays, ayant reçu une fumure variant de 300 à 800 kilogr. de superphosphate à l'hectare. Un des échantillons a été récolté sur une terre à laquelle, pendant les douze dernières années, il avait été appliqué 5.000 kilogr. de cet engrais.

Comme on a prétendu aussi que les produits de la combustion du charbon, lors de la dessiccation du malt, pouvaient être la cause de la présence de l'arsenic dans cette substance, nous avons également examiné 10 échantillons de malt provenant des principales malteries du pays.

Un lot de betteraves à sucre, cultivées dans notre jardin d'expériences avec une fumure de 1.000 kilogr. d'un superphosphate titrant 0.034 p. 100 d'acide arsénieux, nous a donné l'occasion de rechercher l'arsenic accessoirement dans ce végétal.

Dans 23 sur 25 produits examinés (orge, malt, betteraves), nous n'avons pas pu constater la présence de l'arsenic (1), même après un traitement de huit à neuf heures dans l'appareil de Marsh. On connaît cependant la sensibilité de cette méthode de recherche, sensibilité qui est telle qu'un dixième de milligr. d'arsenic, ajouté, sous forme d'acide arsénieux, à 100 gr. de malt moulu, avant sa destruction (donc un millionième) a donné un splendide miroir d'arsenic. Deux malts ont produit une très faible réaction d'arsenic, certainement inférieure à un dix-millionième (2).

(1) Il a été opéré sur une forte prise d'essai ; 100 gr. de substance ont été désagrégés d'après la méthode de Gautier : attaque alternante par l'acide nitrique et l'acide sulfurique (Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 60).

(2) En admettant l'emploi de 20 kilogr. de ce malt par hectolitre, un litre de bière contiendrait moins de 2 centièmes de milligr. d'arsenic.

Il résulte de l'ensemble de notre enquête que, s'il est parfaitement vrai que les superphosphates du commerce renferment presque toujours de l'arsenic, les orges fumées avec cet engrais et les malts en sont complètement exempts ou en renferment de si faibles traces que la responsabilité de la présence de quantités appréciables de ce toxique dans certaines bières retombe sur l'emploi de glucose ou de sucre interverti impur.

Sur la composition et le dosage du méthylarsinate de soude,

Par MM. Adrian et Trillat.

I. — Composition du méthylarsinate de sodium.

Les auteurs qui se sont occupés du méthylarsinate de sodium l'ont considéré comme renfermant 5 molécules d'eau (1). Pour nous assurer de sa composition, nous avons dosé : 1° le pyro-arséniate de soude obtenu en chauffant la matière avec de l'acide azotique ; 2° l'arsenic à l'état de pyro-arséniate de magnésie ; 3° l'eau de cristallisation.

Dosage du pyro-arséniate de sodium. — La matière a été chauffée en tube scellé avec de l'acide azotique pur (D = 1,35) pendant cinq à six heures, pour détruire la matière organique ; le contenu du tube a été évaporé au bain-marie, puis le résidu chauffé à 200 degrés sur un têt et finalement au rouge sombre à poids constant.

On obtient ainsi le pyro-arséniate de sodium $As^2O^7Na^4$.

Deux essais effectués sur des échantillons très différents ont donné les résultats suivants :

I. — 0 gr. 9457 de substance ont donné 0 gr. 57 de pyro-arséniate, ce qui correspond à 0 gr. 9403 de méthylarsinate à $6H^2O$ et à 0 gr. 882 de méthylarsinate à $5H^2O$.

Différence pour $6H^2O = 0{,}0054$.

Différence pour $5H^2O = 0{,}0637$.

II. — 1 gr. 4762 de substance ont donné 0 gr. 7718 de pyro-arséniate, ce qui correspond à 1 gr. 272 de méthylarsinate à $6H^2O$.

Différence pour $6H^2O = 0{,}004$.

Dosage de l'arsenic à l'état de pyro-arséniate de magnésie. — L'arsenic a été dosé en brûlant le groupe méthyle par la méthode de Carius. Après avoir évaporé la solution à siccité, on reprend par

(1) M. Soulard a publié, dans le *Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux* (avril 1902, p. 109), un travail sur le méthylarsinate de soude ; l'auteur est arrivé aux mêmes conclusions que nous.

l'eau ammoniacale à 3 p. 100 et l'on précipite par la mixture magnésienne. Après lavage à l'eau ammoniacale, on dessèche à l'étuve et l'on calcine au rouge, pour transformer le précipité en pyro-arséniate de magnésie $As^2O^7Mg^2$.

Cette méthode donne des résultats toujours un peu faibles pour deux raisons : solubilité du précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien (Frésénius a indiqué un coefficient de correction 0 gr. 001 soluble dans 30 cc.); réduction et volatilisation d'arsenic lors de la combustion du filtre.

Malgré ces deux causes d'erreur, le résultat obtenu est suffisamment concordant pour établir la composition du méthylarsinate, concurremment avec le dosage de l'eau de cristallisation et les dosages à l'état de pyro-arséniate de soude décrits antérieurement.

0 gr. 9172 de substance ont donné 0 gr. 47 de $As^2O^7Mg^2$.

La théorie exige :

$$CH^3As \begin{array}{l} \diagup O \\ - ONa \\ \diagdown ONa \end{array} + 6H^2O = 25{,}68 \text{ p. } 100$$

Trouvé en $As^2O^7Mg^2 = 24{,}79$ p. 100

Dosage de l'eau de cristallisation. — 0 gr. 7679 de substance ont fourni, après plusieurs heures de chauffage à 130 degrés, une perte constante de 0 gr. 2817, soit 36,68 p. 100.

Théorie pour le méthylarsinate à $6H^2O = 36{,}98$ p. 100
Théorie pour — $5H^2O = 32{,}12$ p. 100

Les résultats qui viennent d'être exposés établissent suffisamment que la véritable formule du méthylarsinate de sodium est la suivante : $CH^3AsO^3Na^2 + 6H^2O$.

II. — Dosage du méthylarsinate de sodium.

M. Astruc (1) a proposé de doser le méthylarsinate de sodium en se basant sur l'emploi de certains indicateurs. Cet auteur a trouvé qu'en présence du tournesol et de l'acide rosolique, 1 molécule du corps exige, pour la neutralisation, 1 molécule d'acide monobasique.

Pour le prouver, il a mesuré 10 cc. d'une solution représentant 0,103 de méthylarsinate de sodium et il a neutralisé par une solution demi-décinormale d'acide sulfurique.

Il a fallu 3 cc. 7 de solution titrée, en opérant en présence de la

(1) Voyez *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 224.

teinture de tournesol, de l'acide rosolique et du tournesol-orcine : il n'a fallu que 3 cc. 2 à 3 cc. 6 avec la phénol-phtaléine et 6 cc. 1 à 7 cc. avec l'hélianthine A.

Nous avons répété le procédé proposé par M. Astruc, et, comme lui, nous avons reconnu que, pour des solutions très faibles, le virage s'effectue dans les conditions indiquées et que ce virage est incertain avec l'hélianthine, mais la méthode ne semble pas devoir convenir, lorsqu'on opère sur des solutions plus concentrées, ainsi qu'on peut en juger par les essais suivants :

Dosage en présence de l'acide rosolique. — *a*) 1 gr. 0184, dissous dans 200 cc. d'eau bouillie, ont exigé, pour la neutralisation, 24 cc. d'une solution d'acide sulfurique titrant 0,119, d'où l'on tire les chiffres suivants :

Méthylarsinate de sodium...............	1 gr. 0184
Trouvé..............................	0 gr. 7825
En moins............................	23 p. 100

b) 1 gr. 0320 de substance ont été neutralisés par 24 cc.5 du même acide.

Donc :

Méthylarsinate de sodium...............	1 gr. 0320
Trouvé..............................	0 gr. 7980
En moins............................	22,6 p. 100

Dosage en présence du tournesol. — Des essais analogues ont été faits en présence du tournesol et nous avons trouvé des écarts encore plus considérables. C'est ainsi, par exemple, qu'en opérant sur 0 gr. 9539, la méhode n'a accusé que 0 gr. 7992, soit une différence en poids de 0 gr. 1547.

La phtaléine, comme le dit M. Astruc, ne donne que des virages incertains. C'est ainsi que la neutralisation de 1 gr. 1986 de substance a correspondu seulement à 1 gr. 119.

Par ces exemples, on voit donc que l'emploi des indicateurs, en vue du titrage volumétrique des solutions de méthylarsinate de sodium, n'est pas recommandable.

Nous préférons employer la méthode volumétrique suivante, qui donne des résultats suffisamment exacts. Elle est basée sur la précipitation du méthylarsinate de sodium par une solution titrée d'azotate d'argent employée en excès, cet excès étant ensuite titré au moyen du sulfocyanate d'ammonium.

Mode opératoire. — Un volume déterminé de solution est introduit dans une fiole jaugée, additionné de nitrate d'argent titré en léger excès ; on complète au trait avec de l'eau distillée ; on bouche et on laisse reposer pendant douze heures.

On décante ensuite une prise d'essai (50 cc.) ; on ajoute 1 cc.

de solution d'alun ferrique à 30 p. 100, puis de l'acide azotique jusqu'à décoloration, et l'on titre au sulfocyanate d'ammonium l'excès d'azotate d'argent.

Il faut faire une petite correction due à la faible solubilité du méthylarsinate d'argent.

50 centimètres cubes d'une solution saturée de ce sel à 15 degrés exigent 0 cc. 5 de sulfocyanate dont le titre en argent est de $\frac{0\ cc.1 \times 31}{29,5} = 0,1051$.

0 gr. 4867 de méthylarsinate ont été dissous dans l'eau, précipités par 50 cc. de AzO^3Ag décinormal ; la solution a été filtrée, et le précipité lavé de façon à obtenir 300 cc. de liquide. Il a fallu 18 cc. 4 de sulfocyanate pour amener le virage.

D'après la correction ci-dessus, il faut retrancher $0,5 \times \frac{300}{500} = 3$ cc., employés pour précipiter le méthylarsinate dissous. Donc l'excès d'azotate d'argent correspondait à 18 cc. 4 — 3 = 15 cc. 4 de sulfocyanate,

$$\text{Soit } \frac{15,4 \times 31}{29,5} = 16 \text{ cc.}2\ AzO^3Ag \text{ en excès.}$$

Il a donc fallu 50 — 16,2 = 33 cc. 8, AzO^3Ag pour précipiter le méthylarsinate : or il faut 2 Ag (216) pour une molécule de méthylarsinate de sodium (292).

Les 33 cc. 8 de AzO^3Ag renferment $\frac{10,8 \times 33,8}{1,000}$ gr. de Ag, soit 0 gr. 36504 Ag, ce qui correspond à

$$0,36504 \times \frac{292}{216} = 0 \text{ gr. } 4934$$

de méthylarsinate, au lieu de 0 gr. 4867.

De semblables résultats ont été trouvés avec des solutions plus ou moins concentrées. Tous ont démontré que la méthode était susceptible de fournir une approximation acceptable.

Essai des tartres et des lies ; comparaison entre les méthodes empiriques et scientifiques,

Par M. P. Carles.

Quel rapport y a-t-il entre les résultats de la méthode de cristallisation et celle de Klein et d'autres ?

Cette question nous a été posée bien des fois, ce qui prouve l'intérêt qu'elle présente pour le commerce des tartres. On comprend, en effet, que, lorsqu'il s'agit de négocier de gros lots,

chacun préfère, sinon la méthode la plus favovable à ses intérêts, du moins celle qui se rapproche le plus de la vérité. Comme on connaît ou croit connaître la méthode de la casserole, on renonce avec peine, en France, à son emploi, et, avant d'accepter les méthodes d'essai scientifiques que l'étranger propose ou impose, on aime bien à pressentir les différences qui peuvent en résulter.

Les modes de dosage des tartres et des lies de Klein et de Techermacher, l'*Actual test*, visent *uniquement* le bitartrate de potasse *pur* ou à 100 degrés. Ces méthodes laissent volontairement de côté le tartrate de chaux, qu'elles considèrent comme nul ou comme impureté. Cette matière n'a certainement qu'une importance négligeable quand ses proportions sont minimes, mais elle acquiert vite une réelle valeur marchande lorsqu'elle dépasse plusieurs degrés. Pour en être convaincu, il suffit de savoir que 2 degrés de tartrate de chaux donnent plus de 1 degré d'acide tartrique, lequel vaut en moyenne 1 fr. 50.

Les méthodes Goldemberg, ancienne et nouvelle, la méthode Carles, etc., visent, au contraire, l'acide tartrique total, c'est-à-dire à la fois celui qui existe à l'état de bitartrate de potasse et celui qui se trouve à l'état de tartrate de chaux.

La méthode de cristallisation à la casserole est intermédiaire entre les deux catégories précédentes.

Si la matière tartreuse ne contient que du bitartrate de potasse, il est évident qu'elle ne dose que ce sel là. C'est le seul sel qui cristallise, mais il est toujours impur.

Si cette même matière ne contient que du tartrate de chaux, ce qui arrive quelquefois, il ne vient *rien* à la cristallisation.

Si les deux sels, bitartrate de potasse et tartrate de chaux, se rencontrent dans la matière tartreuse, ce qui est le cas le plus ordinaire, tous deux, par refroidissement, apparaissent dans les cristaux. Cet entraînement du tartrate de chaux provient de ce qu'il est soluble dans la solution de bitartrate de potasse et qu'il devient alors si intimement uni à lui que les deux sels s'identifient dans le même cristal. A vrai dire, ce n'est pas une combinaison véritable, puisque l'union n'a pas lieu dans des proportions définies. C'est ainsi que la dose de tartrate de chaux entraînée par le bitartrate de potasse est influencée par la durée de l'ébullition et peut-être par le degré de chaleur, par l'état de dilution de la liqueur, par son degré d'acidité et aussi par la nature des matières étrangères en présence, parmi lesquelles le pigment bleu du vin joue un rôle prédominant. Nous désignons sous le nom de *pigment bleu* cette partie de la couleur du vin que sa nature fer-

rugineuse rend fort oxydable et qu'on rencontre dans les lies de débourrage. Cette matière a de l'affinité pour le bitartrate de potasse, mais elle en affecte bien plus encore pour le tartrate de chaux, et, quand ces trois corps se rencontrent dans l'eau bouillante, ils s'unissent si bien que, par refroidissement, ils cristallisent ensemble. C'est par cette triple union que sont constitués ces cristaux nacrés, micacés, brillants comme du sable de rivière, mais que l'abondance de pigment bleu rend si tendres parfois, qu'ils se réduisent en poudre sous la pression des doigts.

Après ces détails, on conçoit combien doit être variable la composition des cristaux recueillis dans la méthode à la casserole. En veut-on des exemples ?

Voici dix échantillons de cristaux, provenant de lies, et dix autres provenant de tartres. Ils ont été pris au hasard et obtenus à la casserolle à une époque où la température était moyenne. Tous ont été titrés avec la même liqueur sodique vérifiée. Leur degré en bitartrate pur était :

Pour les lies, 57 - 74,8 - 76 - 80,7 - 82 - 87,5 - 88 - 90,5 - 91 - 95.

Pour les tartres, 91 - 91,5 - 93,5 - 93,7 - 94 - 94,25 - 94,5 - 94,6 - 95 - 95,25.

C'est-à-dire que, dans ces deux séries d'exemples, les cristaux de lies titraient, *en moyenne*, 82 de bitartrate de potasse pur, et les cristaux de tartre, *en moyenne*. 93,8. Ce contrôle, qui devrait être toujours fait en pratique, diminue le rendement trouvé *en moyenne* de 18 p. 100 dans le premier cas et de 6 à 7 p. 100 dans le second.

Par conséquent, si ces mêmes matières avaient été essayées par les méthodes de Klein, Techermacher, *Actual test*, qui dosent uniquement le bitartrate de potasse pur, il y aurait eu, entre leur résultat et les rendements en cristaux de la casserole, un écart sensiblement analogue, soit environ de 18 p. 100 d'un côté et de 6 à 7 p. 100 de l'autre.

Mais n'oublions pas que, si cela est vrai pour les cas où la cristallisation se fait en température moyenne de 15 degrés, les différences peuvent diminuer en hiver, augmenter en été, du moins lorsqu'on ne fait pas de correction de température. Dans une note intitulée : *Le froid dans l'industrie des tartres*, nous avons démontré les conséquences notables que la chaleur et le froid peuvent entraîner au point de vue commercial et industriel.

Pour répondre finalement à la question posée, nous dirons donc :

1° Les cristaux obtenus à la casserole avec les matières tartreuses brutes *ne sont jamais purs* : avec les lies, ils titrent, *en moyenne*, 82 degrés ; avec les tartres, *en moyenne*, 94 degrés.

Le rendement de ces matières en cristaux, de titre d'ailleurs variable, est lui-même influencé par des causes diverses, au nombre desquelles figure surtout la température ambiante.

Or, s'entendre sur le rendement d'une substance brute ou d'un produit impur est possible sans doute, mais expose à bien des surprises, principalement lorsque ce produit impur doit être lui-même raffiné.

Les méthodes scientifiques donnent, au contraire, en toute saison, la teneur réelle de la matière brute en produit pur. Ce système sauvegarde assurément beaucoup mieux les intérêts de tous.

Avec ce système, celui qui veut, avec le produit brut, faire des bitartrates à 99-100°, qui sont les produits de l'avenir, sait ce qu'il pourra retirer de la matière première.

Celui qui préfère préparer des crèmes à 90 degrés sait qu'il trouvera facilement et économiquement assez de tartrate de chaux dans les matières brutes pour réduire à ce degré le taux de matière pure annoncé par l'analyse chimique.

Les essais à la cristallisation sont gros de surprises industrielles ; ils ne sont bons que pour les approvisionnements au jour le jour. Les essais scientifiques donnent rarement des mécomptes industriels ; eux seuls sont à mettre en œuvre pour les affaires importantes, à long terme ou internationales.

Contrôle analytique de la fabrication du sulfure de baryum,

Par M. A. Coppalle.

Dans la fabrication du sulfure de baryum, on se contente généralement, comme contrôle analytique, du dosage pondéral du baryum, effectué sur la solution chlorhydrique de la substance. On précipite cette solution par SO^4H^2, et l'on calcule en sulfure le poids du précipité obtenu.

Cette façon d'opérer peut amener, parfois, de graves erreurs.

Comme je l'ai constaté, en effet, il se produit, à la haute température de la réduction, des réactions secondaires de scorification, dont l'importance dépend de la nature et de la quantité des éléments étrangers qui accompagnent la baryte naturelle soumise à la réduction, ou le charbon utilisé à cet effet. Il en résulte que la teneur d'un sulfure brut en baryum soluble dans l'acide chlorhy-

drique dilué peut être notablement différente de celle en baryum soluble dans l'eau seule ; car, dans le premier cas, on obtient, en plus des composés de baryum solubles dans l'eau, formés principalement de sulfure, du chlorure de baryum résultant de la décomposition par l'acide chlorhydrique de la baryte scorifiée par la silice. C'est ainsi qu'en attaquant par HCl à 1/10 un sulfure provenant de barytine pauvre, contenant 80 p. 100 de SO^4Ba environ et 15 p. 100 de SiO^2, j'ai obtenu une séparation de silice gélatineuse, analogue à celle que donnent certaines scories. La solution obtenue contenait une quantité de baryum correspondant à 57 p. 100 de sulfure de baryum, tandis que la solution aqueuse n'en accusait que 33 p. 100. Avec un autre échantillon, où l'agglomération était très nette, la solution aqueuse donnait 12,5 p. 100 de sulfure de baryum seulement, alors que la solution chlorhydrique en indiquait 37 p. 100.

Il est évident que ces conditions n'étaient pas normales et que, avec des barytines riches, de tels écarts ne pourraient se produire. Cependant, pour éviter des erreurs qui pourraient peut-être atteindre quelques unités, il est nécessaire de n'effectuer le dosage du baryum que sur les solutions aqueuses.

La mise en solution est un peu plus longue ; mais les résultats sont plus rigoureux et donnent une indication plus conforme au rendement industriel.

Sur l'examen des fondants dans l'essai des galènes argentifères,

Par M. A. Coppalle.

En principe, les fondants employés dans les essais par voie sèche doivent être contrôlés, au même titre que les réactifs employés dans l'analyse par voie humide, par un essai à blanc. Cette pratique est surtout indispensable dans les laboratoires où l'on essaye des matières de composition très différente, sur la teneur approximative desquelles on ne possède aucune donnée.

Il m'est arrivé dernièrement de trouver, dans du borax desséché, employé pour la fusion au creuset, une quantité d'argent importante, qui faussait totalement le résultat final de l'essai par coupellation.

Les matières fondues en vue du dosage de l'argent étaient des galènes ; les essais, qui concordent généralement à moins de 10 gr. à la tonne, fournirent des écarts de 200 et 300 gr.

Après une série d'essais, je reconnus que c'était le borax qui contenait de l'argent et qui était réparti d'une façon fort irrégulière.

Un échantillon bien mélangé, fondu avec de la litharge exempte d'argent, fournit un bouton d'argent correspondant à 240 gr. à la tonne.

Des essais, effectués sur les résidus provenant de l'épuisement de ce borax par l'eau, l'ammoniaque et l'acide acétique, m'ayant tous donné des teneurs concordantes avec la première, il doit en résulter que l'argent contenu se trouvait à l'état métallique et provenait probablement des bassines à dessécher.

Ceci démontre qu'il ne faut pas négliger de faire l'essai préalable des fondants, sous peine de s'exposer à obtenir des résultats complètement erronés.

Sur les états que présente l'amidon dans le pain tendre et dans le pain rassis,

Par M. L. Lindet, professeur à l'Institut agronomique.

L'étude alimentaire du pain a porté jusqu'ici plutôt sur le gluten que sur l'amidon, et cependant, c'est la recherche des états que présente l'amidon dans le pain qui est de nature à nous donner le plus de renseignements sur son assimilation.

Sous l'influence de la chaleur humide du four, l'amidon se transforme en empois et subit tous les degrés de gélatinisation, depuis l'amidon simplement éclaté jusqu'à l'amidon soluble ou amylodextrine (1). La partie de l'empois qui n'est pas solubilisée est, elle-même, plus ou moins muqueuse ; elle se dissout, en effet, à l'état d'amylodextrine, dans les réactifs faibles, l'acide chlorhydrique très étendu, par exemple, en sorte que la partie insoluble dans ce réactif, d'une concentration déterminée, rapportée à la quantité totale d'amidon, peut mesurer le degré de gélatinisation de l'empois. En outre, il convient de considérer que le grain d'amidon, mis en empois, absorbe, en présence d'un excès de liquide, une quantité d'eau qui est en rapport avec son degré d'éclatement et de perméabilité. Nous avons donc là deux procédés pour apprécier la gélatinisation.

Dans les analyses qui vont suivre, les dextrines ont été dosées en bloc et déduites des autres hydrates de carbone existant. 50 gr. de pain étaient broyés en présence de 200 gr. d'eau, puis passés, en s'aidant d'un pilon plat et d'un jet fin d'eau froide, à travers un tamis n° 40. Le liquide était amené à 500 cc. et filtré. On dosait dans la liqueur filtrée les sucres réducteurs, le saccha-

(1) Boutroux. *Le pain et la panification*, p. 259.

rose (par le procédé Clerget) et les dextrines (chauffage à 120 degrés pendant une heure) avec 1 cc. p. 100 d'acide sulfurique.

L'amidon était extrait de 20 gr. de pain, par le procédé que j'ai indiqué (1) (digestion avec 200 gr. d'une solution à 1 p. 100 de pepsine en pâte contenant 1 cc. 50 p. 100 d'acide chlorhydrique pendant 24 heures à 35-37 degrés, extraction dans un nouet de bluterie n° 100, récolte de l'amidon par décantation).

Avant de saccharifier l'amidon ainsi isolé, on avait soin de le faire passer dans un tube gradué et de lire, au bout de 24 heures, la hauteur du dépôt. Le dosage de l'amidon déposé (saccharification, 1 heure à 120 degrés avec 1 cc. p. 100 d'acide sulfurique, polarisation et réduction) permet alors de calculer le volume occupé par 1 gr. d'amidon. Ce volume doit être divisé par celui qu'occupe 1 gr. d'amidon cru, pris dans les mêmes conditions. On peut admettre, en effet, que le volume d'eau qui remplit les espaces interstitiels des grains est proportionnel au volume du dépôt. Le chiffre ainsi calculé, que j'appellerai *coefficient d'absorption*, représente ce que le grain d'empois peut absorber d'eau. On obtient ainsi, du même coup, les deux résultats qui permettent de connaître la gélatinisation de l'empois, la quantité d'amidon insoluble dans l'acide chlorhydrique à 1 cc. 5 p. 100 et la mesure de sa perméabilité ou coefficient d'absorption d'eau.

1. J'appliquerai, tout d'abord, ces différentes notions à l'examen analytique des différentes parties d'un pain de 2 kilogr., pris six heures après le défournement, dans l'état de fraîcheur où il est ordinairement consommé.

		p. 100 du pain sec		p. 100 de l'amidon total			
	Eau	Sucre réducteur	Saccharose	Dextrines	Amidon soluble dans HCl faible	Amidon insoluble dans HCl faible	Coefficient d'absorption
Mie intérieure.	44.8	1.2	0.6	6.7	10.7	82.6	4.4
Mie extérieure.	44.1	1.3	0.7	9.6	10.6	79.8	4.6
Croûte inférieure. . .	19.3	1.4	0.9	16.9	2.1	81.0	4.7
Croûte supérieure. . .	15.7	1.3	0.9	16.8	1.5	81.7	4.1

La croûte renferme donc, par rapport à la matière sèche, plus de dextrines solubles que la mie; la croûte inférieure, qui était en contact avec la sole dans une atmosphère humide, en est plus

(1) Lindet. *Annales de chimie analytique, 1896*, p. 466 et *1902*, p. 41.

chargée que la croûte supérieure, qui a subi une dessiccation plus avancée. L'extérieur de la mie donne plus de dextrines que la mie centrale. Cette richesse relative des différentes parties concorde avec les idées que nous a données M. Boutroux sur la formation de l'amidon soluble. Le coefficient d'absorption varie dans le même ordre et en fonction des conditions dans lesquelles les différentes parties ont été chauffées. Il est plus élevé dans la partie extérieure de la mie que dans le partie centrale. Il est plus élevé dans la croûte inférieure que dans la croûte supérieure, parce que, dans cette dernière, un certain nombre de grains d'amidon, desséchés dès le début, ont manqué d'eau pour éclater.

II. Les analyses que j'ai faites de différents pains, à des moments plus ou moins éloignés de leur fabrication, permettent de préciser les phénomènes qui aboutissent à la transformation du pain tendre en pain rassis.

Lorsque le pain, au sortir du four, est abandonné au refroidissement et au repos, il subit une série de transformations successives : son arome se modifie ; il devient plus acide, surtout quand il est fait de farines un peu bises ; sa croûte cesse d'être cassante, prend de la ténacité et de la souplesse ; sa mie, qui etait très grasse, collante et élastique, se désagrège et s'émiette.

M. Boutroux (1) a annoncé, le premier, qu'il se fait, pendant le refroidissement, un échange d'eau de la mie vers la croûte ; j'ai constaté, en effet, que la mie d'un pain de 2 kilogr., contenant 46,1 p. 100 d'humidité au moment où le pain sortait du four, ne contenait plus, 8 heures après, que 45,4 p. 100, 45,3 après 24 heures et 44,9 après 48 heures, tandis que l'hydratation de la croûte passait, pendant le même temps, de 11,4 p. 100 à 15,9, 19,3 et 19,9 p. 100. On peut aisément expliquer la mollesse que prend la croûte par l'absorption d'eau qu'elle subit progressivement, mais la propriété qu'acquiert la mie de s'émietter facilement ne peut être la conséquence d'une diminution aussi faible dans son hydratation. C'est là, d'ailleurs, un fait que Boussingault avait signalé (2) et qui résulte également des expériences de M. Balland (3).

M. Boutroux (4) a attribué à l'amylodextrine un rôle prépondérant dans les phénomènes qui provoquent la désagrégation de la mie ; pour lui, l'amylodextrine ou amidon soluble se présente, dans le pain chaud, en solution sursaturée ; au moment du refroi-

(1) Boutroux. *Le pain et la panification*, p. 252.
(2) Bousingault. *Agronomie, Chimie agricole, Physiologie*, t. V, p 416.
(3) Balland. *Revue de l'Intendance*, sept.-oct. 1892.
(4) Boutroux. *Loc. cit.* p. 259.

dissement, celle-ci se dépose sous forme insoluble. Les chiffres que j'ai obtenus vérifient pleinement les observations de M. Boutroux. Mais ce phénomène n'est pas isolé, et la rétrogradation de l'amylodextrine n'est qu'une partie du travail intérieur qui se produit dans le pain. S'il n'en était pas ainsi, on pourrait, en introduisant dans la farine une certaine quantité de dextrine, choisie parmi celles qui ne rétrogradent pas, éviter, dans un pain rassis, la tendance à l'émiettement. Les essais que M. Arpin a bien voulu faire exécuter pour moi dans cette voie ont donné des résultats négatifs.

A cette notion il convient d'en ajouter une autre, celle du retrait subi par l'empois d'amidon, retrait que l'examen des chiffres ci-dessous permet d'établir :

Temps écoulé après la sortie du four			Eau	Dextrines 1 p. 100 du pain sec	Amidon insoluble dans HCl faible p. 100 de l'amidon total	Coefficient d'absorption d'eau
Croûte		1 heure	11.4	17.0	101.4	4.6
		8 heures	15.9	17.2	97.5	4.6
		24 heures	19.3	17.6	1.4	4.5
		48 heures	19.9	non dosé	95.8	4.1
Mie	I	1 heure	46.1	11.1	77.4	6.7
		5 heures	45.6	non dosé	»	5.8
		8 heures	45.4	7.3	91.0	4.4
		24 heures	45.3	2.3	91.8	3.2
		48 heures	44.9	2.0	92.6	3.5
	II	8 heures	44.9	6.9	86.7	3.9
		36 heures	44.5	3.6	89.2	2.8
		60 heures	42.8	3.1	89.5	2.8
	III	8 heures	45.0	5.4	89.1	4.2
		100 heures	41.3	2.4	89.2	2.9

Les résultats obtenus diffèrent nettement suivant que l'on considère la croûte ou la mie. La composition de la croûte, si on laisse de côté son hydratation, reste invariable. La quantité de dextrines est plus considérable que dans la mie, mais aucune partie de ces dextrines ne rétrograde. L'amidon est éclaté ; il est capable d'absorber quatre fois au moins son volume d'eau, aussi bien au sortir du four que 48 heures après ; mais il n'est pas muqueux ; il ne se dissout pas partiellement dans l'acide chlorhydrique faible, puisque l'amidon recueilli représente la totalité de l'amidon existant.

C'est la mie, au contraire, qui est le siège de toutes ces transformations. Le poids des dextrines solubles atteint plus de 10 p. 100

du pain sec, au moment où le pain sort du four. Ce poids diminue progressivement avec le repos, jusqu'à ce qu'il ne représente plus que 2 p. 100. Il est évident que le produit qui rétrograde ainsi est de l'amylodextrine, la dextrine proprement dite ne pouvant s'insolubiliser dans ces conditions. L'amidon, que l'acide chlorhydrique faible dissolvait, au début, dans la proportion de 20 à 25 p. 100, reprend un état moins muqueux, puisque, quand le pain est rassis, cet acide n'en dissout plus que 5 à 10 p. 100. Enfin, on voit le grain d'amidon empesé, susceptible d'absorber une quantité d'eau de plus en plus faible ; il en prend plus de six fois son volume quand le pain est chaud, tandis que, dans le pain rassis, il en absorbe deux fois moins. L'amidon s'est donc contracté et raccorni avec le temps, puisqu'il est devenu moins perméable.

De ces considérations, on peut déduire que la tendance de la mie à l'émiettement résulte de ce qu'au moment de la cuisson, les folioles des grains d'amidon éclatés s'enchevêtrent et forment une masse dont l'onctuosité et la ténacité disparaissent dès que l'amylodextrine a rétrogradé, que l'empois est devenu moins muqueux, que le grain s'est raccorni et que la masse contractée présente des fissures, des solutions de continuité. Quand, en réchauffant le pain rassis, on lui fait reprendre l'aspect du pain tendre, c'est que, comme l'a dit M. Boutroux, on reforme de l'amidon soluble. En outre, on redonne à l'empois l'ampleur de développement qu'il avait perdu.

D'autres que moi sauront tirer de ces renseignements des conséquences intéressant l'alimentation. Sans entrer, cependant, dans le domaine de la physiologie, je ferai remarquer que l'amidon dans la mie n'est hydraté que de son volume d'eau, et qu'en cet état, il peut être digéré quand la mie est tendre ; l'amidon est en partie soluble, en tout cas, dans un état muqueux favorable à l'assimilation. Mais, sous peine de le sentir gonfler dans l'estomac, celui qui le consomme doit boire peu ; les grands mangeurs de pain, ceux qui boivent largement à leur repas, les campagnards, par exemple, s'adressent en général au pain rassis, qui absorbe moins d'eau que le pain tendre. La croûte renferme plus de dextrines solubles que la mie. Son coefficient d'absorption est élevé, mais il est constant et à peu près égal à celui de la mie fraîche simplement refroidie. Pour un même coefficient d'absorption, elle gonfle plus que la mie, puisqu'en l'état où on la consomme, elle est moins hydratée.

Butyro-doseur pour le dosage du beurre dans le lait.

Par MM. le Docteur Manget, pharmacien-major de 1re classe, et Marion, ingénieur des arts et manufactures.

Composition du réactif :

1°	Solution hexanormale d'ammoniaque...	100 cc.	150 cc.
	Acide lactique pur jusqu'à réaction neutre au tournesol....................	q.s	
	Eau distillée.........................	q.s	
2°	Ether absolu....................................		435 cc.
3°	Alcool absolu............................		420 cc.
4°	Solution : Violet de méthyle 5 B	1 gr.	40 cc.
	Alcool absolu	1000 cc.	
5°	Mesurer après contraction V du mélange précédent et pour 1000 cc. ajouter alcool absolu....		38 cc.9

Mode opératoire : Agiter le lait. Mesurer soit à l'aide d'une pipette à longue tige, soit directement jusqu'au trait inférieur L. Dans ce dernier cas, avoir soin que le lait adhérent aux parois soit complètement descendu.

Ajouter le réactif jusqu'au trait supérieur R.

Boucher. Agiter vigoureusement pour dissoudre tous les grumeaux.

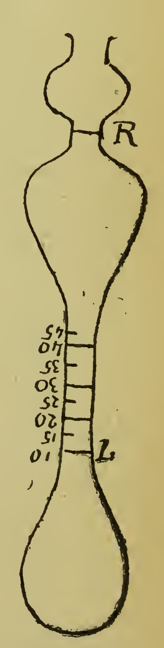
Plonger le tube renversé, bouchon en bas, dans un bain-marie à 37 degrés.

Abandonner le tube dans l'eau (5 à 7 minutes) jusqu'à rassemblement complet du beurre.

Retirer, manœuvrer le bouchon de liège, de manière à faire coïncider le niveau supérieur du liquide avec le trait L. ou 10.

Lire la quantité de beurre au kilog. exprimée par la graduation.

Observation. — Le dosage du beurre dans le lait par le procédé ci-dessus n'est pas sensiblement influencé par la présence du bicarbonate de soude, par le formol à dose infinitésimale ou par le glucose.



Butyro-doseur Manget et Marion.

Recherche rapide du bicarbonate de soude dans le lait,

Par MM. le docteur Manget, pharmacien-major de 1re classe
et Marion, ingénieur.

On emploie le réactif suivant :

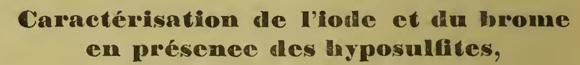
Ether absolu	110 cc.
Alcool absolu	70 »
Acétone	1 »

Pour opérer, on verse du lait dans le tube appréciateur figuré ci-contre, jusqu'au trait inférieur L ; on ajoute ensuite le réactif jusqu'au trait supérieur R, et l'on agite vigoureusement.

Lorsque le lait est normal, on obtient une mixture grumeleuse s'attachant fortement aux parois du tube.

Lorsque le lait est bicarbonaté, on obtient une mixture homogène, non adhérente aux parois du tube.

Appréciateur du lait Manget et Marion.



Caractérisation de l'iode et du brome en présence des hyposulfites,

Par M. Auguse F. Leuba, assistant au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.

Lorsqu'on se trouve en présence d'un hyposulfite alcalin, il n'est pas possible de caractériser l'iode au moyen de l'eau de chlore et du sulfure de carbone. La coloration violette due à l'iode en dissolution dans le sulfure de carbone ne se produit pas, par suite de la formation d'un tétrathionate alcalin.

La réaction peut être représentée comme suit :

1° Décomposition de l'iodure par le chlore :

$$KI + Cl = KCl + I$$

2° Décoloration avec formation de tétrathionate :

$$I^2 + 2Na^2S^2O^3 = 2NaI + Na^2S^2O^6$$

On peut parfaitement éliminer l'hyposulfite au moyen du nitrate de plomb.

La solution contenant les acides est portée à l'ébullition ; l'hyposulfite est précipité par un léger excès de nitrate de plomb,

et l'ébullition est maintenue pendant quelques minutes ; on filtre et l'on recherche l'iode dans le filtratum par la méthode indiquée ci-dessus.

L'iodure alcalin est, à vrai dire, transformé en iodure de plomb, mais ce composé est suffisamment soluble dans l'eau bouillante pour permettre d'obtenir la réaction.

En ce qui concerne le brome, le cas est identique.

Il est toutefois préférable de rechercher le brome en ajoutant un peu de fluorescéine à la solution rendue alcaline par la soude caustique ; la formation d'une coloration rouge intense indique la présence du brome.

Sur l'analyse du « Kaki-Sibu », produit commercial d'Extrême-Orient,

Par M. Emm. Pozzi-Escot.

J'ai eu l'occasion d'analyser un produit qu'on emploie au Japon comme enduit préservateur, et qui est obtenu au moyen du jus d'un fruit qui porte le nom de *Kaki-Sibu*.

Le *Kaki-Sibu* est un produit commercial très important, auquel on attribue des propriétés antiseptiques remarquables.

L'échantillon que j'ai eu entre les mains était de consistance visqueuse et de couleur foncée, tirant sur le brun-rouge, et possédant une odeur prononcée d'acide butyrique, rappelant à s'y méprendre le jus du caroube fermenté.

Le produit est soluble dans l'eau, et la solution ainsi obtenue précipite par l'addition d'acides forts, se colore en bleu foncé par le perchlorure de fer et ne donne aucun précipité avec l'acide phosphotungstique ; l'addition d'un alcali fixe ne détermine aucune précipitation, mais la liqueur brunit très rapidement. Le sous-acétate de plomb, le bichlorure de mercure, le nitrate mercureux donnent lieu à des précipités.

Le produit se recouvre, au contact de l'air, d'une pellicule très souple et très résistante, et cette pellicule perd sa solubilité dans l'eau ; elle se gonfle simplement au contact de ce liquide et ne devient soluble que par addition d'acide acétique.

J'ai dosé le tannin dans ce liquide par la méthode de Lœwenthal modifiée, et j'ai trouvé 3 gr. 592 p. 100. Admettant que le tannin devait se trouver dans ce composé sous forme de glucoside, j'ai cherché à isoler, par inversion, le sucre du glucoside, et je n'ai pu obtenir, dans aucun cas, la formation de sucres réducteurs. Le tannin du *kaki sibu* n'est donc pas un glucoside.

L'analyse de l'échantillon que j'ai eu entre les mains m'a donné :

Densité	1.025	
Extrait sec à 105 degrés	5.821	p. 100
Extrait sec à 115 degrés	5.637	—
Cendres	0.345	—
Tannin	3.592	—
Acidité volatile (en acide acétique)	0.234	—
Acidité fixe (en acide lactique)	0.115	—
Azote	0.000	—

On voit que ce produit ne doit ses propriétés commerciales qu'aux matières qu'il renferme. Etendu sur des matières fibreuses, il forme un enduit protecteur très résistant ; il s'oxyde à l'air et devient brun foncé, en même temps que sa résistance aux agents atmosphériques augmente.

(Malzéville : Laboratoire de recherches chimiques G. Jacquemin).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Présence de l'arsenic dans l'organisme. — M. BERTRAND (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 16 juin 1902). — M. A. Gautier a fait des expériences qui lui ont permis de constater que certains organes, la glande thyroïde, la glande mammaire, les poils, les cheveux, les ongles et autres produits épidermiques, contiennent normalement de l'arsenic.

Les résultats obtenus par M. A. Gautier ont été contestés par plusieurs chimistes étrangers (Hodlmoser, Ziemke et Cerny), qui, n'ayant rencontré de l'arsenic qu'accidentellement et seulement à l'état de traces infinitésimales, ont émis l'opinion que ces traces d'arsenic devaient provenir des produits chimiques employés pour la recherche.

M. Bertrand s'est livré, de son côté, à des expériences qui lui permettent de conclure à l'existence de l'arsenic dans l'organisme.

Afin de se mettre à l'abri de toute cause d'erreur, il a repris l'étude de la méthode de Marsh, qu'il a perfectionnée dans ses détails, au point qu'il lui est possible d'obtenir des anneaux visibles avec des poids d'arsenic ne dépassant pas un demi-millième de milligramme

Il a constaté que l'acide azotique le plus pur du commerce renferme toujours des quantités appréciables d'arsenic ; il a donc

purifié cet acide au point qu'il ne contenait plus que 1/300,000,000 d'arsenic.

Armé d'une méthode très sensible, il a procédé à la recherche de l'arsenic dans les différents organes ; il a évité de se servir de glandes thyroïdes et de tissus humains, parce qu'il est impossible d'affirmer que les individus servant aux expériences n'ont jamais été soumis à une médication arsenicale. Il en est de même pour le cheval.

M. Bertrand s'est servi des glandes thyroïdes de veau et de porc, des soies de porc, des plumes d'oie, des cornes de bœuf, des poils et des ongles de chien, et il a constaté que, en général, les tissus kératinisés sont remarquablement plus riches en arsenic que les glandes thyroïdes.

39 gr. de poils noirs de chien ont fourni un anneau de près d'un dixième de milligr. d'arsenic.

50 gr. de corne de bœuf ont donné 2 milligr. 5 d'arsenic. Afin de ne pas être accusé d'avoir négligé certaines précautions, M. Bertrand a prié M. Nocard de lui remettre des pièces provenant d'un veau âgé d'un mois, né à l'Ecole d'Alfort, et d'une génisse de dix huit mois, d'origine connue, achetée très jeune et élevée dans la même Ecole. Les résultats obtenus avec les poils et les ongles de ces deux animaux, mais surtout avec les cornes de la génisse, ont été tout à fait positifs : 20 gr. de substance suffirent pour obtenir des anneaux très nets d'arsenic. L'anneau donné par les cornes représentait environ deux centièmes de milligr. d'arsenic, soit cent fois plus que n'en contenaient les réactifs employés.

La peau et même le foie ont également fourni des traces d'arsenic ; d'une manière générale, les tissus de la génisse étaient plus riches que les tissus correspondants du veau, et il semble qu'il y ait accumulation d'arsenic avec l'âge, car les cornes de bœuf sont plus riches que celles de la génisse. Il semble aussi, en comparant les résultats obtenus, que les poils noirs sont plus riches que les blancs.

M. Bertrand a encore trouvé de l'arsenic dans les glandes thyroïdes provenant de phoques capturés au voisinage du Spitzberg, c'est-à-dire dans des conditions où il était impossible d'invoquer la contamination industrielle de l'atmosphère respirée par ces animaux ; 50 gr. de glandes, attaquées par 70 gr. d'AzO^3H et 15 gr. de SO^4H^2, ont donné un anneau très net d'au moins 0 milligr. 01.

Dosage volumétrique du zinc. — M. PROTHIÈRE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mai 1902). — Bien que la méthode volumétrique soit assez imparfaite lorsqu'il s'agit de doser le zinc, certains chimistes y ont assez souvent recours, et

le procédé le plus souvent employé consiste à se servir, pour le dosage, d'une solution titrée de monosulfure de sodium, qui, lorsque tout le zinc est précipité, réagit sur un papier imprégné d'une solution aqueuse d'acétate neutre de plomb et desséché.

L'emploi de ce papier donne des indications erronées, attendu que, en fait, le papier noircit avant que la totalité du zinc soit précipité, ce qui tient à ce qu'il se forme une double décomposition entre le sulfure de zinc précipité et l'acétate de plomb du papier.

On a obvié à cet inconvénient en faisant usage d'un papier cylindré, imprégné de carbonate de plomb ; ce papier est difficile à préparer.

M. Prothière a donc cherché à substituer au plomb un autre métal pouvant servir de réactif limite; il a successivement essayé plusieurs métaux susceptibles de précipiter en présence du monosulfure de sodium ; l'antimoine est celui qui donne les meilleurs résultats, et encore ne peut-on s'adresser à tous ses sels ; l'émétique paraît remplir toutes les conditions désirables ; ce sel, dissous dans l'eau, donne une solution qui, vivement agitée avec du sulfure de zinc, ne se colore pas avant plusieurs heures ; elle jaunit fortement et donne un abondant précipité floconneux de couleur orangé au contact de la moindre trace de monosulfure de sodium ; un papier imprégné de cette solution peut être immergé dans une solution d'un sel de zinc, sans qu'il se colore avant la précipitation complète du zinc par le monosulfure de sodium ; après saturation du sel de zinc, une tache jaune se produit instantanément.

M. Prothière prépare le papier réactif à l'émétique en trempant des feuilles de papier à filtrer blanc dans une solution d'émétique à 5 p. 100, et en les faisant sécher à l'air. Ce papier ne s'altère pas.

Dosage du perchlorate et du chlorate de potasse dans le salpêtre raffiné destiné au service de l'artillerie. — M. ARNOULD (*Mémorial des poudres et salpêtres*, 1902, t. XI, p. 63). — Dans cette instruction, l'auteur indique les conditions de pureté que doit présenter le salpêtre. Voici ces conditions :

1° Taux de chlorure, inférieur à $\frac{1}{10000}$;

2° Taux de chlorate de potasse, inférieur à $\frac{1}{10000}$;

3° Taux de perchlorate de potasse, inférieur à $\frac{1}{1000}$.

Chlorures. — On dose les chlorures au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent

Perchlorates. — On calcine, dans un creuset de platine couvert, un mélange de 10 gr. de salpêtre sec et de 10 gr. de carbonate

de soude exempt de chlore ; on obtient, après refroidissement, une masse compacte fondue, qu'on dissout dans AzO^3H pur étendu de la moitié de son volume d'eau ; on ramène le liquide obtenu à 250 cc. par l'addition d'eau distillée, et l'on prélève 50 cc., auxquels on ajoute un volume de liqueur de nitrate d'argent capable de saturer le chlorure qui correspond au taux limite de perchlorate de 0,10 p. 100 (augmenté du taux limite de $\frac{1}{10000}$ de chlorure). On filtre de manière à obtenir un liquide limpide, et l'on essaie cette liqueur, d'une part, au moyen d'HCl, et, d'autre part, au moyen du nitrate d'argent, afin de vérifier si elle contient plus ou moins de chlorure que la quantité fixée par le taux limite.

Chlorates. — On peut employer deux méthodes : la première est basée sur l'action de l'acide sulfurique concentré sur les chlorates. Si un salpêtre raffiné renferme des chlorates et qu'on le projette dans SO^4H^2 pur à 66 degrés, il se développe une coloration jaune d'autant plus intense que le taux de chlorate est plus élevé.

La seconde est basée sur l'action des azotites sur les chlorates. Avec les deux méthodes, on compare la coloration obtenue avec le salpêtre essayé et celles données par des salpêtres à 0, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{10000}$.

L'instruction donne tous les détails et les tours de mains à employer.

Procédé colorimétrique pour déceler de très faibles quantités de sucre. — M. VENTRE PACHA (*Bull. de l'Assoc. des chimistes de sucrerie*, juin 1902, p. 1485). — Ce procédé consiste à faire agir, à chaud, une solution sucrée, acidifiée par SO^4H^2, sur un mélange de molybdate d'ammoniaque et d'essence de mirbane (nitrobenzine).

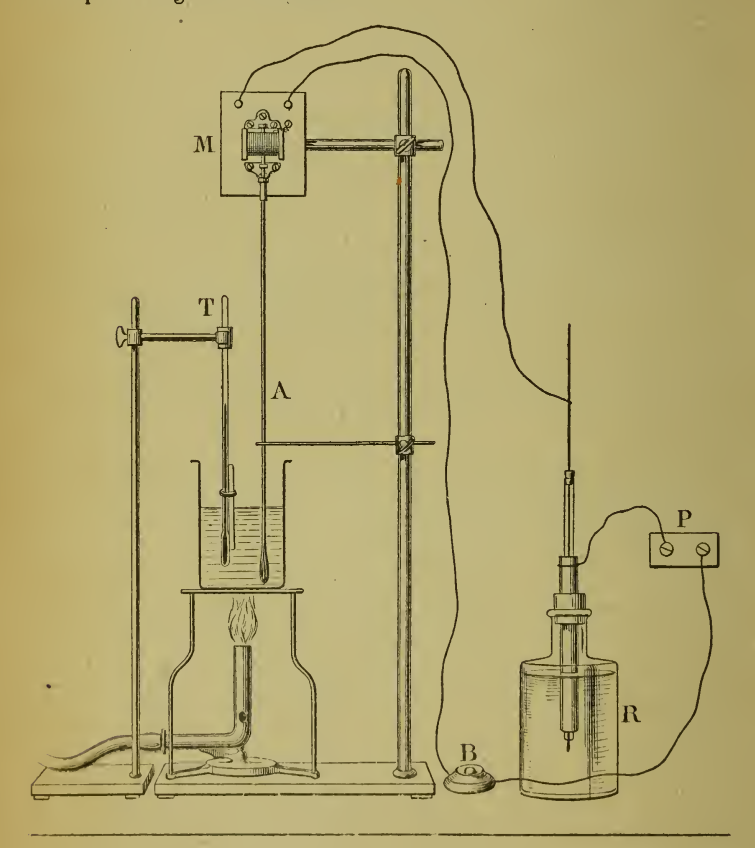
On emploie les réactifs suivants : 1° SO^4H^2 pur ; 2° solution alcoolique de nitrobenzine (essence de mirbane et alcool à volumes égaux) ; 3° solution aqueuse, saturée, de molybdate d'ammoniaque bien pur.

On opère avec 10 cc. du liquide sucré à essayer, préalablement filtré, clarifié ou déféqué à l'acétate de plomb (sans excès) et introduit dans un tube à essai ; on ajoute 12 gouttes de SO^4H^2, puis successivement 5 gouttes de solution 2 et 20 gouttes de solution 3. Le tout est porté à l'ébullition pendant trois minutes. Il se produit une coloration bleue d'autant plus intense que le liquide à essayer contient plus de matière sucrée, coloration qu'on pourra comparer à des liqueurs préparées dans les mêmes conditions avec des quantités connues de sucre.

Ce procédé est très sensible et permet de retrouver le sucre dans une solution à 1/1.000.000.

Détermination des points de fusion. — M. A. GASCARD (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er juin 1902, p. 517). — On détermine généralement le point de fusion par la méthode classique, qui consiste à placer une parcelle de la substance à examiner dans un tube de verre mince de faible diamètre, fixé contre le réservoir d'un thermomètre ; on place ce thermomètre au sein d'un liquide approprié, et l'on chauffe celui ci jusqu'à ce qu'on obtienne la fusion. Or, cette opération est fatigante, parce qu'il faut agiter fréquemment le thermomètre.

L'auteur évite cet inconvénient en adoptant le dispositif représenté par la figure ci-dessous.



Le thermomètre est fixé dans un support et maintenu immobile. L'agitation se fait au moyen d'un agitateur mis en action par un petit moteur électrique (1).

Pour mettre l'agitateur en mouvement, il suffit d'appuyer avec le doigt sur le bouton B.

(1) L'auteur a acheté le sien dans un bazar au prix de 5 fr.

Analyse microchimique de quelques alcaloïdes. — M. SURRE (*Bulletin de la Société chimique* du 20 juin 1902, p. 626). — L'auteur fait agir successivement, sur la solution alcaloïdique, neutre ou très légèrement acide, les trois réactifs généraux de Mayer, Bouchardat et Marmé, et il observe la cristallisation du précipité, soit à la lumière naturelle, soit à la lumière polarisée.

Voici comment il conseille d'opérer : on dépose, au centre d'un petit verre de montre, une goutte de la solution alcaloïdique, une goutte de réactif, et quelques gouttes d'alcool absolu, de manière à redissoudre le précipité ; on porte immédiatement la préparation sous le microscope polarisant et on l'examine avec un grossissement de 140 diamètres environ ; lorsque la cristallisation doit se faire, on ne tarde pas à apercevoir, à la surface du liquide, de nombreux cristaux, qui se déplacent vivement par suite des mouvements dus à l'évaporation de l'alcool ; on met au point le fond du verre, et l'on examine les cristaux qui se sont précipités.

Réactif de Mayer. — *Strychnine* : fines aiguilles, isolées ou en forme d'X et d'Y. En lumière polarisée et à l'extinction, légère teinte bleutée.

Codéine : cristaux en forme de petites houppes, d'un blanc d'argent vif en lumière polarisée et à l'extinction.

Réactif de Bouchardat. — *Brucine* : cristaux en forme de plumeaux, se réunissant assez facilement et formant alors une sorte de feutrage. En lumière polarisée et à l'extinction, vif éclairement jaune, bleu, rouge.

Atropine : cristaux courts, trapus, brun-foncé, isolés ou réunis deux à deux par leurs extrémités, ce qui leur donne l'aspect d'un accent circonflexe. En lumière polarisée et à l'extinction, quelques-uns de ces cristaux prennent une teinte orangé-foncé.

Hyoscyamine : cristallisation identique (on peut rapprocher ce fait de ce que cet alcaloïde est isomère de l'atropine).

Réactif de Marmé. — *Morphine* : cristaux en longs filaments soyeux, sortant des limites du champ. Rien de particulier en lumière polarisée.

Papavérine : cristaux très courts, groupés en grand nombre autour d'un sommet commun. En lumière polarisée et à l'extinction, teinte d'un blanc rosé.

Spartéine : cristaux en feuilles de fougère, disposés parallèlement et implantés sur un axe commun ; la cristallisation, par rapport à cet axe, peut être unilatérale ou bilatérale. En lumière polarisée, rien de particulier.

Les réactions microchimiques indiquées ci-dessus ne peuvent malheureusement pas être employées en toxicologie, parce que, lorsqu'on opère sur les substances extraites des viscères, les cristallisations sont entravées par les substances étrangères aux alcaloïdes proprement dits.

Dosage des iodures alcalins dans l'urine. — MM. DEVAY et BARILLOT (*Société des sciences médicales de Lyon*, séance du 16 avril 1902). — Le procédé que recommandent MM. Devay et Barillot consiste à prendre 100 cc. d'urine, qu'on place dans un verre de Bohême ; on verse dans cette urine, à l'aide d'une burette, une solution de bichlorure de mercure à 8 gr. 163 par litre ; les premières gouttes produisent un précipité d'iodure mercurique qui se redissout ; on continue à verser du bichlorure de mercure, jusqu'au moment où cesse la redissolution du précipité ; arrivé à ce point, on fait des essais de touche en portant, avec un agitateur, une goutte d'urine sur une assiette à la surface de laquelle on a placé quelques gouttes isolées d'un empois d'amidon acidulé avec l'acide nitrique. Lorsque la teinte bleue de l'iodure d'amidon ne se produit plus, on lit le volume de bichlorure de mercure ajouté ; dans ces conditions, chaque cc. de ce réactif correspond à 0 gr. 10 d'iodure de potassium ou à 0 gr. 076205 d'iode par litre d'urine essayée.

Les expériences faites par MM. Devay et Barillot leur ont permis de constater que cette méthode donne des résultats très satisfaisants.

Ce procédé de dosage peut être employé en présence des chlorures, sauf le chlorure d'ammonium, dans lequel l'iodure mercurique est soluble ; il n'est pas applicable en présence des bromures.

L'avantage de ce procédé consiste en ce qu'il n'y a pas lieu de pratiquer les évaporations et les calcinations longues et ennuyeuses auxquelles on est obligé de recourir avec les méthodes ordinairement usitées.

Titrage colorimétrique de l'eau de laurier-cerise par l'acide picrique — M. DURIEU (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mai 1902). — Le procédé proposé par M. Durieu repose sur la propriété que possède l'acide picrique (trinitrophénol) de donner une coloration rouge pourpre au contact du cyanure de potassium.

On prend 5 cc. d'eau de laurier cerise officinale, contenant 0 gr. 50 d'acide cyanhydrique pour 1 litre ; on l'additionne de 5 gouttes d'une solution de soude au cinquième, et, enfin, de 2 cc. d'une solution d'acide picrique au centième ; on n'aperçoit, d'abord, que la coloration jaune de cette dernière ; peu à peu, la teinte se fonce et devient pourpre.

D'autre part, dans un deuxième tube, on opère le même mélange avec 5 cc. de l'eau de laurier-cerise à titrer ; on compare les teintes des deux tubes.

Si l'eau à titrer donne une coloration plus pâle que l'eau de laurier-cerise à 0 gr. 50 par 1.000 gr., on ajoute de l'eau à titrer jusqu'à égalité de teinte dans les deux tubes.

Si le cas contraire se produit, on ajoute une quantité d'eau distillée suffisante pour que la coloration soit la même dans les deux tubes.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du silicium dans le ferro silicium à haute teneur. — M ROMORINO (*Chem. Zeit.*, 1902, Repertorium 12). — On prend dans une capsule de platine 0 gr. 50 de l'échantillon pulvérisé, qu'on additionne de 10 gr. du mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse indiqué par Frésénius, et l'on ajoute 1 gr. de peroxyde de sodium ; on chauffe le mélange, en évitant les projections ; l'attaque se fait assez rapidement ; après refroidissement, on reprend la masse par l'eau bouillante, puis on ajoute HCl et l'on filtre ; le résidu insoluble est séché et repris par 10 cc. d'AzO^3H et 2 gr. de chlorate de potasse et réduit à siccité dans une étuve à 110 degrés. On reprend à nouveau par 20 cc. d'HCl pur et 200 cc. d'eau distillée ; on porte à l'ébullition ; on filtre à la trompe et on lave à l'eau chaude ; on sèche le résidu et on le calcine au moufle. Dans le filtratum, on peut doser le manganèse par la méthode volumétrique avec l'oxyde de zinc et le permanganate de potasse ; le soufre peut être dosé à l'état de sulfate de baryte. C. F.

Dosage de l'acide borique et du borax. — M. T. S. BARRIE. (*Chemist and Druggist*, 1902, p. 660). — 1 gr. d'acide borique, dissous dans 50 cc. d'eau distillée chaude, additionnée de 50 gr. de glycérine et de phénolphtaléine, exige 16 cc. 25 de soude normale pour être neutralisé.

1 gr. de borax, dissous dans 40 cc. d'eau distillée, exige, pour être neutralisé, 10 cc. 59 d'acide sulfurique demi-normal (indicateur : méthylorange) ; après ébullition et addition de 50 gr. de glycérine, il exige 10 cc. 55 de soude normale pour neutralisation (indicateur : phénolphtaléine). A. D.

L'épuration des eaux d'égout en Belgique par la méthode chimico-biologique. — M. DUYK (*Annales des travaux publics de Belgique* d'avril 1902). — On pratique, depuis plusieurs années, l'épuration des eaux d'égout par l'épandage, dont le principe repose sur l'oxydation biologique que subissent les produits de décomposition des matières putrescibles contenues dans l'eau. Ce système est d'exécution facile ; bien appliqué, il donne de bons résultats, mais il présente l'inconvénient d'exiger

de vastes étendues de terrain, et, de plus, on doit choisir un sol suffisamment perméable, sablonneux ou argilo sablonneux, dans lequel pénètrent les eaux d'égout, après avoir abandonné aux couches superficielles les principes fertilisants dont elles sont chargées ; cette perméabilité est d'importance capitale, attendu que, si les eaux ne sont pas absorbées au fur et à mesure de leur arrivée sur le champ d'irrigation, les phénomènes de minéralisation des matériaux azotés se ralentissent et s'arrêtent, à cause de l'impossibilité où se trouve l'oxygène, indispensable au travail microbien, de pénétrer dans les pores d'un terrain submergé.

Ces inconvénients sont évités avec le système nouveau des lits biologiques, dont le principe est dû à MM. Dibdin et Cameron, qui mirent à profit les idées formulées par M. Hiram-Mills. Ce système est appliqué en Belgique, à Wenduyne, petite localité du littoral, où le ministre des travaux publics a fait établir une usine qui constitue un excellent champ d'expériences et qui occupe une superficie de 550 mètres carrés. L'installation permet d'épurer les eaux vannes de l'endroit, dont le débit journalier est de 150 mètres cubes.

Les eaux d'égout renferment un grand nombre de micro-organismes, dont les uns, anaérobies, désagrègent les matières organiques azotées en éléments plus simples, caractérisés par l'azote à l'état ammoniacal. Sous l'action de ces microbes, les matières solides en suspension dans l'eau se liquéfient partiellement par un phénomène d'auto-digestion dû à la présence de ferments particuliers, tandis que le liquide prend une teinte noirâtre ; il se forme alors, aux dépens de l'urée et des autres matières azotées, et d'autres corps contenus dans les eaux vannes (substances sucrées, amylacées, grasses, etc.), une série de produits (acide carbonique, hydrogène carboné, acides lactique et butyrique, composés sulfurés et phosphorés, des ammoniaques simples et composées, etc.) ; les divers micro organismes qui collaborent à cette transformation sont le *bacterium termo*, le *bacillus ureæ*, le *bacterium coli commune*, le *bacillus amylobacter*, le *bacillus enteridis*, le *vibrio rugula*, les *proteus*, etc.

Si l'on vient à introduire de l'air dans le liquide sur lequel ont agi ces divers microbes, ceux-ci sont paralyés, et de nouveaux organismes, qui existent dans les eaux d'égout ou que celles-ci rencontrent dans le sol, entrent en scène et oxydent les produits ammoniacaux. Le phénomène qui se produit est désigné sous le nom de nitrification.

Les causes exactes de la nitrification ont été étudiées par MM. Boussingault, Schlœsing et Muntz, et l'on est d'accord à reconnaître que la transformation de l'ammoniaque en azote nitrique est due à l'action d'un ferment aérobie.

M. Winogradsky est parvenu à isoler le ferment de la nitrifica-

tion, en le cultivant sur un milieu spécial, formé de silice gélatineuse ; pour lui, ce ferment serait constitué par le *bacterium nitrosomonas*, qui produirait de l'acide nitreux, et par le *bacterium nitrobacter*, qui complèterait l'oxydation.

D'après les expériences faites par M. Duyk, il ne semble pas que l'action successive de ces deux microbes soit nécessaire, attendu qu'il est possible de déceler la présence de l'acide nitrique dans des milieux où le réactif de Nessler accuse nettement la présence de l'ammoniaque. On doit donc admettre que le sol dans lequel se trouvent les micro-organismes nitrifiants peut oxyder directement et complètement les composés ammoniacaux.

La quantité d'azote total qui préexistait dans l'eau d'égout ne se trouve jamais intégralement dans les produits d'épuration ; une partie de cet azote disparaît à l'état gazeux pendant la fermentation anaérobie ; d'autre part, une partie de ce même azote serait absorbée par les micro-organismes et contribuerait à former leur protoplasma ; enfin, certaines matières organiques, certains agents réducteurs exercent une action réductrice qui contrebalance, dans une certaine mesure, le travail de nitrification.

L'action réductrice dont nous venons de parler est assez considérable pour qu'il y ait intérêt à éliminer la majeure partie des matières susceptibles de la produire avant de soumettre les eaux vannes à l'action des microbes aérobies.

On voit qu'une foule de facteurs contribuent à influencer favorablement ou à gêner l'épuration des eaux chargées de détritus organiques ; M. Duyk montre comment on parvient à régler l'action de ces divers facteurs.

A Wenduyne, où se trouve l'usine épuratrice qui fait l'objet du rapport de M. Duyk, le collecteur qui amène les eaux d'égout a une longueur de 883 mètres ; d'autre part, l'eau parcourt cette distance assez lentement, de telle sorte que la décomposition des matières azotées est à peu près terminée lorsque l'eau arrive à l'usine ; cette eau pénètre dans un réservoir où elle subit une épuration chimique pour laquelle on utilise l'appareil Howatson ; le traitement chimique en question consiste à ajouter au liquide un sel double de fer et d'alumine, dans la proportion de 135 grammes par mètre cube ; le liquide arrive ensuite dans un appareil dégrossisseur, mesurant 4 mètres de hauteur, sur 3 m. 55 de diamètre, dans lequel se forme un dépôt qu'on utilise comme engrais, après l'avoir additionné de chaux ; le liquide qui surnage le dépôt est déversé dans un filtre dégrossisseur de 1 m. 50 de diamètre sur 3 m. 30 de hauteur, dans le fond duquel se trouvent deux couches superposées de 0 m. 25 d'épaisseur de silex concassé de la grosseur de 1 à 3 millimètres ; ce filtre débite 11 mètres cubes environ à l'heure.

Au sortir de ce filtre, l'eau a perdu en grande partie son odeur

sui generis ; elle est clarifiée et se prête à l'action des aérobies lorsqu'elle est dirigée sur les lits bactériens.

Le traitement par les lits bactériens constitue le point important de l'épuration ; il en est, en outre, la partie délicate.

En principe, le lit biologique se compose essentiellement de micro-organismes de la nitrification, disséminés sur toute l'étendue d'une couche plus ou moins épaisse de matériaux poreux, offrant à l'air une large surface de contact.

Il ne suffit pas d'employer, comme assise, des corps inertes, tels que le mâchefer, le coke ou la brique ; il faut que le lit contienne de petites quantités de terre, de plâtras, provenant de vieilles constructions et de calcaire ; la terre et les plâtras introduisent dans la masse le ferment nitrique, et le calcaire fournit aux bactéries nitrifiantes le carbone inorganique dont elles ont besoin pour leur nutrition ; à Wenduyne, la nitrification n'a été intense qu'après emploi de la terre, des plâtras et du calcaire.

L'épuration des eaux ammoniacales sortant du filtre Howatson ne se produit pas du jour au lendemain de la construction d'un lit biologique ; il faut, d'abord, nourrir celui-ci au moyen d'eau d'égout, qui renferme les éléments de la transformation ; ce filtre biologique ne fonctionne régulièrement que lorsque les micro-organismes nitrifiants se sont suffisamment développés pour former une sorte de voile recouvrant les matériaux inertes formant les assises du lit.

Pour éviter tout remous dans la masse, il convient de remplir méthodiquement les filtres ; on fait arriver lentement le liquide sur les lits, par des rigoles qui le distribuent aussi uniformément que possible dans toute la masse.

Au bout de deux heures environ de contact, les bactéries ayant épuisé leur pouvoir oxydant, on ouvre la vanne de décharge, pour faire écouler l'eau épurée ; cette sortie du liquide doit être lente. En procédant autrement, par exemple en laissant s'écouler l'eau sans interruption, au fur et à mesure de son passage au travers du lit, on n'obtiendrait que des résultats négatifs. Il est donc nécessaire de soumettre le milieu bactérien à un repos plus ou moins prolongé (quelques heures environ), pendant lequel s'opère l'aération, qui revivifie les microbes nitrifiants.

L'opération ne pouvant s'effectuer que par intermittence, il convient, dans les exploitations importantes, où il faut obtenir un débit continu, de recourir au système des lits accouplés, dont les uns fonctionnent, tandis que les autres sont à l'état de repos.

A Wenduyne, les filtres consistent en cavités creusées dans le sol et légèrement cimentées sur leurs parois ; ces sortes de bacs sont garnis de la façon suivante :

Fond. — Deux tas de briques posées à plat, les unes sur les

autres, espacées de 0 m. 02 et d'une épaisseur totale de 0 m. 15;

Une couche de 0 m. 20 de gros briquaillons provenant de la chemise des fours à briques;

Une couche de 0 m. 20 de menus briquaillons de 0 m. 02 à 0 m. 03, provenant de briques surcuites;

Une couche de 0 m. 75 de mâchefer.

Couche supérieure. — Une couche de 0 m. 05 de grenaille de porphyre.

Ces filtres ont une capacité de 47 mètres cubes.

L'aération s'effectue par l'intermédiaire du tuyau d'écoulement du liquide et de 24 cheminées ou cylindres de grès qui prennent leur origine au niveau de la face supérieure des deux tas de briques et débouchent à l'air libre au-dessus de la couche filtrante. La quantité d'eau soumise au travail des aérobies est de 22 mètres cubes par filtre.

Si l'on constatait que l'eau sortant du filtre contient encore de l'ammoniaque non nitrifiée, on pourrait, à la rigueur, faire passer le liquide sur le deuxième filtre.

Que la nitrification des ammoniaques soit complète ou non, l'eau sortant des filtres bactériens peut être conduite à la rivière; elle est claire et limpide, incolore ou à peu près, dépourvue d'odeur; sa teneur en matière organique, évaluée par le permanganate de potasse, a diminué de moitié; elle ne renferme que des traces d'acide phosphorique; cet acide ayant été éliminé par le traitement chimique de l'appareil Howatson, se retrouve dans les boues que celui-ci retient; conservée en vase clos, elle ne se putréfie pas.

Le nombre des micro-organismes contenus dans l'eau épurée diminue considérablement; il serait très important de savoir, d'une façon précise, si, parmi les microbes persistant dans l'eau épurée, on trouve encore des espèces pathogènes; sur ce point, les avis sont partagés.

Le travail de M. Duyk démontre ainsi que, dans la plupart des cas, on peut arriver à épurer les eaux vannes d'une manière très satisfaisante, sans qu'il soit nécessaire de recourir à l'emploi des fosses à putréfaction (*septic tanks* des Anglais), qui nécessitent des emplacements de terrains plus ou moins considérables, et qu'on parvient à réduire d'une manière notable la période de la mise en activité des filtres ou lits aérobactériens.

Sur les phénomènes d'adsorption et leurs rapports avec la chimie analytique et agricole. — M. R. SCHALLER (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 299). — On a donné le nom d'*adsorption* aux phénomènes purement physiques qui se produisent, par exemple, lors de la fixation des gaz ou des matières colorantes par le charbon poreux; cette désignation est opposée à l'*absorption*, dans laquelle interviennent des réactions

chimiques; dans ce dernier cas, les phénomènes de dissolution sont également considérés comme des réactions chimiques. L'adsorption est attribuée à l'énergie superficielle et elle est fonction du développement de la surface du corps adsorbant. Pour obtenir une action sensible, il faut opérer avec une surface très grande, comprise dans le moindre espace possible, comme c'est le cas, par exemple, pour les corps à un état extrême de pulvérisation.

En chimie analytique, l'adsorption joue un rôle important, car elle peut être cause d'erreurs notables; les précipités volumineux (l'hydrate d'oxyde d'aluminium, par exemple) sont très difficiles à débarrasser complètement des sels alcalins qui sont adsorbés des solutions. L'auteur a constaté que l'adsorption des solutions de sels calciques par l'hydroxyde de fer est très forte; il ne s'agit pas, dans ce cas — l'auteur l'a recherché — de carbonate de calcium précipité avec le fer. Dans un flacon jaugé, il introduisait des quantités déterminées de chlorure de fer, de chlorure de calcium et précipitait avec l'ammoniaque; dans le filtratum, on déterminait la quantité de chaux non adsorbée.

Il y a d'autant plus de chaux adsorbée que la solution est plus concentrée; cependant le coefficient d'adsorption croît beaucoup plus lentement que la concentration. L'auteur a fait des essais analogues sur l'adsorption du chlorure de magnésium et du chromate de potassium par l'hydroxyde de fer.

Dans la chimie de la terre arable, les phénomènes d'adsorption ont une grande importance; on admet maintenant, en général, que ces phénomènes ne sont pas dus à une fixation purement mécanique des sels solubles dans le sol; l'auteur pense aussi que la transformation des sels facilement solubles en combinaisons plus difficilement solubles joue le plus grand rôle, mais l'adsorption mécanique en joue également un.

E. S.

Caractérisation du lait chauffé. — M. SIEGFELD (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 336). — On a proposé différentes méthodes pour rechercher si un lait a été stérilisé par la chaleur. Le procédé de Harald Faber consiste à séparer les corps albuminoïdes précipitables par le sulfate de magnésium et à déterminer dans le filtratum l'albumine restante ; en pratique, cette méthode est trop longue et trop délicate. Rubner a proposé de séparer la caséine du lait par le chlorure de sodium et de rechercher dans le filtratum l'albumine coagulable par chauffage à 30-40 degrés; ce procédé peut être utilisé, mais il n'est pas absolu, car le lait de certaines vaches donne du sérum qui se trouble fortement par le chauffage. La réaction de Storch est plus sûre, et l'auteur s'est surtout attaché à l'étudier.

La réaction de Storch repose sur une observation de Babcock,

d'après laquelle le lait frais décompose l'eau oxygénée en donnant un fort dégagement d'hydrogène ; il perd cette propriété par le chauffage. L'oxygène, mis en liberté par le lait frais, donne, en présence de la caséine du lait, avec différentes substances organiques, des réactions colorées caractéristiques ; Storch donne la préférence à la paraphénylène-diamine, qui produit, dans le lait frais additionné d'eau oxygénée, une coloration qui est d'abord gris bleu et qui se transforme en bleu indigo foncé. Richmond a proposé de remplacer la combinaison para par la métaphénylène-diamine ; celle-ci donnerait une coloration moins intense. mais plus persistante.

L'auteur a essayé différents réactifs avec du lait chauffé additionné d'un dixième de lait frais. Il a aussi recherché quelle influence peut exercer le formol ou le bichromate de potassium, qu'on emploie parfois pour favoriser la conservation du lait ; le premier est réducteur, le second est oxydant. Le formol influence très peu la sensibilité de la réaction sur le lait frais, mais le bichromate de potassium peut faire confondre le lait chauffé avec le lait frais, parce qu'en solution acide, il met aussi en liberté l'oxygène de l'eau oxygénée. De tous les réactifs essayés (teinture de bois de gaïac, teinture de résine de gaïac, paraphénylène-diamine, métaphénylène-diamine, pyrogallol, hydroquinone, gaiacol, pyrocatéchine, résorcine, α-naphtol, β-naphtol), la paraphényléne-diamine a donné à l'auteur les meilleurs résultats. La teinture de bois de gaïac la suit de très près comme sensibilité ; cependant elle a l'inconvénient de devoir être employée en quantité assez forte (1 cc.) ; le phénomène de coloration n'apparaît qu'après 2 à 5 minutes. L'auteur dit aussi qu'on peut la confondre avec la teinture pharmaceutique de résine de gaïac, qui est absolument inactive, ce qui est un inconvénient.

L'auteur n'a pas pu confirmer les affirmations de Richmond sur la supériorité de la combinaison méta.

En vue de l'utilisation de la réaction de Storch dans la pratique, M. Siegfeld part de ce fait, qu'étant donné le court séjour du lait dans la plupart des appareils de stérilisation, le chauffage à 85 degrés paraît nécessaire, car ce n'est qu'à cette température qu'on peut tuer les germes pathogènes. La température limite à laquelle cesse la réaction de Storch est située entre 70 et 80 degrés ; si elle est positive, le chauffage a été certainement insuffisant ; elle n'est négative que si l'on a porté à 80 degrés.

La réaction exige peu de réactif, mais il faut éviter d'employer une solution trop ancienne, qui donne des résultats inexacts ; elle ne doit pas avoir plus de 2 à 3 mois de préparation. L'essai se fait en agitant environ 10 cc. de lait avec 1 à 2 gouttes d'eau oxygénée et agitant avec 2 à 3 gouttes de solution à 2 p. 100 du réactif. Le lait qui n'a pas été chauffé se colore momentanément en bleu gris, puis, une demi minute ou trois quarts de minute

après, en bleu indigo foncé ; le lait chauffé reste blanc et ne se colore que quelques heures après par suite de l'action de l'air. La sensibilité de la réaction est si grande qu'un mélange de 95 parties de lait stérilisé et 5 parties de lait frais donne encore une coloration bleu faible, mais nette. La composition du lait ne paraît pas influencer la réaction ; on a essayé, dans ce sens, 200 échantillons de lait de provenance différente. La réaction est très persistante, car la coloration ne disparaît qu'après plusieurs heures et devient rose clair. Les alcalis et les acides entravent la réaction, de sorte que l'acidification naturelle est une cause d'erreur ; elle se produit cependant comme dans le lait frais, si l'on neutralise avec un alcali le lait acidifié, ce qui indique que la fermentation lactique ne détruit pas le ferment décomposant de l'eau oxygénée.

E. S.

Moyen d'apprécier la valeur nutritive du lait de femme. — M. FRIEDMANN, (*Deutsche medicinische Wochenschrift*, 1902). — On exprime le sein jusqu'à ce que le lait s'écoule librement ; on en prend une goutte, qu'on examine au microscope ; on aperçoit des globules graisseux de grosseur différente ; si le lait est très bon, les globules de grosseur moyenne sont les plus nombreux ; viennent ensuite les petits globules ; quant aux gros globules, ils sont moins nombreux (10 à 20 par champ de vision) ; de plus, dans le lait de bonne qualité, les globules sont très rapprochés les uns des autres. Si le nombre des gros globules est supérieur à la normale, le lait est bon, mais parfois indigeste ; si les petits globules sont en nombre dominant, la valeur alimentaire du lait est médiocre.

Acidité volatile de l'huile d'olive. — M. S. DI PALMA (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1902, p. 226.). — L'acidité volatile, dans un courant de vapeur d'eau, peut servir à déterminer la rancidité de l'huile ; des huiles récentes ont donné 0.056 p. 100, évalué en acide oléique, tandis que des huiles rances vont jusqu'à 1.128. Le liquide distillé possède l'odeur de rance ; il est inodore avec les huiles récentes.

A. D.

Composition du beurre de cacao. — M. KLIMONT (*Monatshefte f. Chemie*, 12, XXIII, 1902, p. 51). — L'auteur a dissous à chaud du beurre de cacao dans trois fois son poids d'acétone ; par refroidissement, il s'est déposé des cristaux, qui ont été purifiés par plusieurs traitements à l'acétone ; ces cristaux sont un mélange de palmitine et de stéarine ; ils fondent à 64 degrés.

Si l'on évapore la liqueur acétonique, et si l'on purifie le résidu par plusieurs cristallisations, on a un corps blanc, qui fond à 31 degrés 3.

L'auteur a saponifié par la potasse les produits obtenus par lui, et les acides gras isolés ont été reconnus comme étant les acides palmitique, stéarique et oléique.

Il est probable qu'à côté des glycérides palmitique, stéarique et oléique, dont se compose le beurre de cacao, il en existe d'autres.

Sur l'action quantitative de la pepsine. — M. F. KRUGER (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 388). — La pepsine ne produit pas une quantité de produits de digestion proportionnelle à son poids. Si l'on prend des proportions d'albumine constantes, l'action de la pepsine augmente quand la concentration diminue, mais cela sans proportionnalité avec la dilution. Il se forme d'autant plus de produits de fermentation que la quantité d'albumine est plus forte. La pepsine se comporte donc autrement que la ptyaline. L'action pepsique dépend surtout de la quantité de produits de digestion formés et de la concentration de HCl employé. Le fait était connu, mais l'auteur pense pouvoir établir une relation constante dans la façon dont se comporte la pepsine vis-à-vis de HCl et des produits de fermentation. Il a constaté que, lorsque la quantité des produits de digestion augmente, la même quantité de pepsine digère moins d'albumine. Cette diminution de l'action pepsique peut aussi être due à ce qu'une partie de HCl est rendue inactive par les peptones et les albumoses formées ; mais on constate qu'entre certaines limites (0,18 à 0,4 p. 100), l'action pepsique n'est pas influencée par HCl, que l'influence retardatrice des produits de digestion sur l'action pepsique du liquide stomacal doit être attribuée, en premier lieu, à la présence des albumoses et des peptones et seulement en deuxième lieu à la diminution de la teneur en HCl. E. S.

Essais comparatifs des méthodes de Stas-Otto et de Kippenberger pour la recherche des alcaloïdes. — M. J. WEISS (*Münch. medicin. Wochenschrift*, 1902, p 367). — Des essais ont été faits sur les aliments contenus dans l'estomac et l'intestin de cadavres, sur des cadavres entiers, peu de temps après la mort, et sur d'autres après un long temps écoulé depuis l'inhumation, avec les alcaloïdes suivants : strychnine, morphine et atropine. Dans tous les cas, les résultats ont été plus élevés par la méthode Stas-Otto que par la méthode Kippenberger. L'auteur recommande, en conséquence, de recourir au premier procédé pour isoler le poison et de réserver la méthode de dosage de Kippenberger avec l'iode et l'iodure de potassium pour l'analyse quantitative.

C. F.

Réaction de la pilocarpine (*Moniteur du pharmacien*). — On prend 1 à 2 centigr. du sel de pilocarpine à essayer, qu'on dissout dans l'eau ; on ajoute 1 à 2 cc. d'eau oxygénée, puis 2 cc. environ de benzol, et, enfin, quelques gouttes d'une solution très étendue de bichromate de potasse ; on agite ; le benzol se colore en violet.

Réaction permettant de différencier la cocaïne d'avec l'yohimbine. — MM. ARNOLD et BEHRENS (*Chem. Zeit.*, 1901, p. 1083). — L'yohimbine est un nouvel alcaloïde, qui est extrait de l'écorce de l'*Yumbehoa* et qui possède des propriétés aphrodiasiques. Outre ces propriétés, l'yohimbine jouit de vertus anesthésiques analogues à celles de la cocaïne. Pour cette raison, MM. Arnold et Behrens ont pensé qu'il y avait un certain intérêt à rechercher les réactions permettant de caractériser chacun de ces deux alcaloïdes.

Le molybdate d'ammoniaque, le réactif de Bouchardat, le tannin, le chlorure de platine, le réactif de Nessler, donnent des réactions à peu près semblables, mais il n'en est pas de même des suivantes :

	COCAINE	YOHIMBINE
Action de l'air........	Inaltérable.	Se colore en jaune, puis en rouge orangé.
Point de fusion.......	98 degrés.	232 degrés.
Point de fusion du chlorhydrate........	183 —	290 —
Chlorure d'or au 1/100.	Précipité jaune pâle, formé d'aiguilles microscopiques.	Précipité gris-violet amorphe.
Acide sulfurique à chaud	Odeur de benzoate de méthyle.	Odeur de menthe.
Acide azotique, puis potasse.............	Pas de coloration.	Coloration verte avec l'acide et rouge cerise après addition de potasse.
Calomel et eau........	Coloration noire.	Pas de coloration.
Solutions argentiques .	Pas de réduction.	Réduction.

Dosage de l'alcool dans le fusel. — MM. SAARE et HANOW (*Spiritus Industrie*, n° 7). — Dans un tube de 40 cc., gradué en 1/10 de cc. et muni d'un entonnoir de 30 cc., on met 30 cc. de chlorure de calcium de densité 1,225 et 10 cc. de fusel ; on agite et on lit la hauteur de la couche de fusel. Celle-ci doit avoir au moins 7 cc. 5 (c'est-à-dire correspondre à au moins 75 p. 100 de fusel).

L'excédent est ordinairement considéré comme de l'eau et de l'alcool.

On peut doser aussi l'alcool de la manière suivante : 50 cc. de fusel sont agités une première fois avec 100 cc. de solution de chlorure de calcium, puis une deuxième fois avec 50 cc. de cette même solution. Le résidu est distillé, et l'on prend la densité du distillatum au picnomètre. Soit *n* l'alcool obtenu ainsi ; le fusel en contient 2 *n* p. 100.

La méthode est suffisamment précise, car 50 cc. de fusel, additionnés de 5 cc. d'alcool pur, marquent ($n + 5 - 0{,}08$).

Sur la teneur des semences de vesce en acide cyanhydrique. — MM. F. BRUYNING et J. van HAARST (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 254). — Les auteurs ont trouvé, par kilogr. de semence, de 0,0016 à 0 gr. 054 d'acide cyanhydrique ; les semences les plus riches sont celles du *Vicia angustifolia*. Comme il n'est pas possible d'empêcher tout à fait la décomposition de l'acide cyanhydrique dans les solutions fortement diluées, les auteurs estiment que les quantités d'acide cyanhydrique contenues dans les semences de vesce sont plus fortes que celles qu'ils ont trouvées.

Ils se proposent de rechercher l'acide cyanhydrique dans la plante elle-même, car on sait que les animaux ne peuvent plus la manger après la floraison. E. S.

Essai du benzoate de soude. — M. F.-H. ALCOCK (*Pharmaceutical Journal*, 1902, I, p. 274). — En traitant le benzoate de soude par le chlorure d'ammonium, on obtient :

$$C^6 H^5 COONa + Az H^4 Cl = C^6 H^5 COOH + Na Cl + Az H^3$$

En dissolvant 0 gr. 5 de benzoate de soude et 0 gr. 5 de chlorure d'ammonium dans 10 cc. d'eau, évaporant à siccité et calcinant, il reste un résidu de 0 gr. 197 de chlorure de sodium, qu'on peut titrer par l'azotate d'argent décinormal.

Chiffre théorique : Chlorure de sodium, 58.5 p. 144 = 40.6 p. 100. A. D.

Toxicité de quelques matières colorantes dérivées du goudron. — G. SCHLOPIN, (*Zeits. f. Unt. d. Nahr. u. Genussm.*, mars 1902). — Le *jaune de métanil* n'est pas nuisible à la dose de 2 à 3 gr. pour les chiens et de 0 gr. 2 pour l'homme ; on peut donc considérer cette substancec omme inoffensive en pratique.

La couleur *mandarine* doit être considérée comme nuisible, parce qu'aux doses ci-dessus elle produit des effets noctifs chez l'homme et le chien.

Essai de la myrrhe. — M. H.-G. GREENISH (*Pharmaceutical Journal*, 1901, 2, p. 666.). — 1 gr. de myrrhe en poudre grossière est mis en contact avec 10 gr. d'éther pendant dix minutes, en agitant fréquemment. 2 cc. de solution filtrée donnent, à l'évaporation, un résidu qui se colore lentement en violet sous l'action des vapeurs d'AzO^3H.

La myrrhe *bissabol* ne donne pas la réaction violette, mais une coloration jaunâtre, devenant brune au bout d'une heure.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

L'eau dans l'alimentation, par F. MALMÉJAC, docteur en pharmacie, avec préface de M. Schagdenhauffen. — 1 vol. de 312 pages de la *Bibliothèque scientifique* (Alcan, éditeur, 108, boulevard Saint-Germain, Paris). — Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 6 fr. — La question de l'eau potable présente une importance si grande au point de vue de l'hygiène qu'on doit faire bon accueil aux ouvrages apportant sur cette question des vues nouvelles et intéressantes. C'est le cas du livre de M. Malméjac. L'auteur y envisage l'eau, non comme une simple solution de substances minérales ou organiques, mais comme un véritable milieu de culture. Il montre que l'analyse de l'eau est une opération délicate et complexe, qui doit non seulement comprendre les résultats fournis par la chimie et la bactériologie, mais dans laquelle on doit utiliser aussi les renseignements fournis par la géologie et l'hydrologie.

L'ouvrage est divisé en cinq parties. Dans la première, l'auteur étudie l'eau en général ; il nous initie à l'hydrologie souterraine, nous fait connaître la valeur et la composition des eaux suivant leur origine, leurs souillures, et enfin le moyen de les déceler par l'analyse.

La deuxième partie est consacrée à l'étude raisonnée et détaillée des matières organiques des eaux. On y trouve d'importants travaux originaux sur l'origine de ces matières organiques, leurs transformations, leur dosage, leur rôle hygiénique et l'interprétation des divers résultats de la partie chimique de l'analyse de l'eau.

La troisième partie étudie plus spécialement les germes de l'eau ; il en fait connaître l'origine ; il montre l'action des germes sur l'eau et de l'eau sur les germes, leur vitalité dans ce milieu, leur rôle hygiénique et l'interprétation des résultats de l'examen bactériologique de l'eau. La quatrième partie traite de la valeur filtrante des divers terrains. La cinquième partie, enfin, nous intéresse à l'importante question de l'épuration de l'eau.

Après avoir montré la nécessité de l'épuration, l'auteur passe en revue l'épuration naturelle, l'épuration par le froid, par la chaleur, l'épuration par les appareils de fortune et par la filtration et l'épuration chimique.

L'ouvrage se termine par des conclusions générales permettant de saisir facilement l'enchaînement de tous les faits exposés.

L'origine des phosphates de chaux de la Somme, par Henri Lasne. — 1 vol. de 104 pages, avec photogravures (E. Bernard et Cie, éditeurs, 29, quai des Grands-Augustins, Paris). — Prix : 6 francs. — L'ouvrage que publie M. Lasne est un travail qui a été présenté au concours ouvert par la Société industrielle d'Amiens et récompensé d'une médaille d'or par cette Société. La valeur en a donc été sanctionnée par l'opinion d'hommes compétents.

Pour élucider la question qu'il avait à traiter et à l'étude de laquelle il s'est constamment livré depuis plus de vingt ans, l'auteur a mis à profit trois modes d'investigation qui se complètent mutuellement et dont l'exposé forme les trois premières parties de son travail : 1° Examen géologique des terrains phosphatés et de leurs relations avec les terrains voisins ; 2° examen chimique des phosphates et des roches qui peuvent avoir quelque rapport avec eux ; 3° examen microscopique de la structure intime des roches phosphatées et des roches en rapport avec elles.

La quatrième partie de l'ouvrage a pour titre : Résumé, discussion et conclusion.

Les photogravures très nettes qui accompagnent l'ouvrage contribuent à faire saisir par les yeux les descriptions d'ailleurs très claires que donne M. Lasne. C. C.

Tableaux synoptiques pour l'analyse des conserves alimentaires, par Ch. Manget, pharmacien-major de 1re classe, 1 vol. de 88 pages, avec 13 figures, (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, à Paris). — Prix du vol. cartonné : 1 fr. 50. — Dans la série des tableaux synoptiques que publie la maison Baillière, nous avons déjà eu l'occasion de signaler deux intéressants volumes de M. Manget, relatifs à l'analyse des tissus et à l'analyse des farines. Le volume actuel sur l'analyse des conserves alimentaires est, comme les deux précédents, de nature à rendre des services aux chimistes.

Voici comment est divisé ce petit volume et quels sont les sujets traités.

I. Analyse des conserves alimentaires. — 1. Division des conserves. — 2. Analyse des éléments d'une conserve. — 3. Examen de la viande. — 4. Examen du bouillon. — 5. Dosage des matières grasses. — 6. Dosage des matières minérales. — 7. Dosage de la cellulose. — 8. Conserves de viande de l'armée.

II. Conserves diverses. — 1. Saindoux. — 2. Lait concentré. — 3. Biscuiterie et pâtes alimentaires. — 4. Fromages.

III. Détermination de la valeur alimentaire.

IV. Altérations des conserves. — 1. Causes et signes d'altérations. — 2. Ptomaïnes. — 3. Recherche bactériologique.

V. Recherche des antiseptiques.

VI. Examen des récipients.

Os vinhos portuguezes genuinos condemnados como falsificados, par A. J. Ferreira da Silva, professeur à l'Académie polytechnique de Porto ; 1 vol. de 90 pages. — Cette brochure est relative aux travaux et aux discussions auxquelles ont donné lieu certains vins portugais qui avaient été déclarés salicylés, alors qu'ils n'avaient pas reçu trace d'acide salicylique. La question a été longuement traitée dans ce Recueil par MM. Ferreira da Silva et par M. Pellet.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Association des chimistes de sucrerie et de distillerie. — Nous sommes heureux d'annoncer que l'un de nos collaborateurs les plus assidus, M. H. Pellet, membre du Syndicat des chimistes, a été nommé vice-président de l'*Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies* dans l'Assemblée générale de cette Association, qui a eu lieu à Saint-Quentin le 10 juillet dernier. Nous lui adressons nos sincères félicitations.

Préparation au certificat d'essayeur. — Le Laboratoire de M. Ferdinand Jean, 17, faubourg Saint-Denis, à Paris, prépare aux examens (écrit, oral et pratique) pour l'obtention du *certificat de capacité d'essayeur du commerce.* — La liste d'admission des candidats est close le 15 février, pour la session de mars; le 15 juin pour la session de juillet, et le 15 octobre pour la session de novembre. — L'examen a lieu à l'Hôtel des Monnaies de Paris.

Cours de l'Institut Pasteur. — Le cours et les manipulations du service d'analyses et de chimie appliquée à l'hygiène (3e année) commenceront en novembre.

Ce cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, médecins et chimistes industriels. — S'adresser, pour renseignements, à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot (service d'analyses).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE sortant d'une des plus grandes usines de produits chimiques de France demande une place. Excellentes références. — S'adresser au Bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris 3e, aux initiales E. D.

CHIMISTE ex-préparateur à l'Ecole de pharmacie de Paris, ex-chimiste au Ministère des finances, ex-chimiste d'une des plus importantes maisons de produits chimiques de France, recherche emploi. — S'adresser au Bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales B. N.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Composition du lait de brebis,

Par MM. Trillat et Forestier.

Tandis que la composition analytique du lait de vache a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux, il n'existe que peu de documents sur celle du lait de brebis. Quelques auteurs, notamment Chevalier et Henri, Doyère, Filhol et Joly (1), Gorup-Besanez, Péligot, etc., ont donné quelques chiffres d'analyses ; nous devons aussi signaler les observations de Marchand sur la composition du lait de brebis du pays de Caux. Toutefois, ces analyses portent, pour la plupart, sur des cas isolés, et les conditions de prélèvement ne semblent pas toujours avoir présenté les garanties d'authenticité nécessaires.

Nous avons pensé combler en partie cette lacune en étudiant méthodiquement le lait de brebis d'une partie déterminée de la France ; nous avons choisi les régions des Causses, sur lesquelles paissent d'innombrables troupeaux.

Les analyses ont porté sur 171 échantillons de lait, prélevés par nos soins pendant les mois de février, mars et avril, dans seize laiteries alimentées par le lait provenant de plus de cent bergeries disséminées sur les plateaux et les vallées qui avoisinent Millau, Séverac, La Cavalerie, Saint-Rôme-de-Cernon, Tournemire, Roquefort, Saint-Affrique et Camarès. Nous avons tenu compte de la nature du terrain et, autant que possible, des influences qui peuvent modifier la composition du lait : la race, l'âge, le nombre de vêlages, etc.

L'extrait a été pris en faisant évaporer pendant 7 heures, au bain-marie, 10 cc. de lait dans une capsule de platine de 7 centim. de diamètre. Pour doser le sucre de lait, on a opéré sur 10 cc. de liquide ; le lactose a été titré par la liqueur de Fehling et évalué en lactose desséché à 100-110 degrés. Le beurre a été obtenu en traitant le coagulum par l'éther et en pesant la partie extraite ; la caséine a été dosée par différence.

Pour évaluer les cendres, on a versé 50 cc. de lait dans une capsule de porcelaine tarée, après l'avoir additionné d'une goutte de présure (2). On a desséché sur un bain de sable chauffé avec

(1) *Recherches sur le lait* (*Académie royale de Belgique*, t. III, p. 1).
(2) L'addition de la présure a pour effet d'éviter les projections pendant l'évaporation.

précaution, puis incinéré et pesé. La chaux a été dosée par l'oxalate d'ammoniaque.

Nous avons déterminé l'acidité totale (1) de chaque échantillon ; il serait à souhaiter que toutes les analyses de lait fussent accompagnées de cet élément d'appréciation, qui est généralement négligé et qui, cependant, pourrait devenir si important pour l'interprétation des résultats et la détermination de la qualité du lait. Cette acidité est due probablement en grande partie à l'action des sels minéraux sur les indicateurs.

Voici, à titre d'exemple, quelques chiffres que nous extrayons de notre travail (2) :

I. — *Région de la Besse (terrain granitique).*

	Pour 100.		Pour 100.
Extrait à 100 degrés...	20,03	Cendres.............	1,021
Beurre................	7,40	Chaux...............	0,247
Lactose..............	5,32	Acidité..............	3,7
Caséine..............	6,18	Echantillons analysés .	8

II. — *Région d'Esplas (terrains schisteux).*

	Pour 100.		Pour 100.
Extrait...............	19,58	Cendres.............	0,394
Beurre...............	7,42	Chaux...............	0,256
Lactose..............	5,35	Acidité..............	3
Caséine..............	5,87	Échantillons analysés..	8

III. — *Région de Roquefort (terrains argilo-calcaires)*

	Pour 100.		Pour 100.
Extrait...............	18,90	Cendres.............	0,961
Beurre...............	6,98	Chaux............ ...	0,250
Lactose..............	5,53	Acidité..............	2,66
Caséine..............	5,54	Échantillons analysés..	10

IV. — *Région de La Cavalerie (terrains calcaires).*

	Pour 100.		Pour 100.
Extrait...............	18,56	Cendres.............	1,018
Beurre...............	7,18	Chaux...............	0,238
Lactose..............	5,26	Acidité..............	2,8
Caséine..............	5,12	Échantillons analysés..	9

Si l'on prend la moyenne des analyses de lait de brebis données par Chevalier et Henri, Doyère et les auteurs déjà cités, on

(1) Le titrage a été effectué avec de la soude décinormale, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur.

(2) Le détail de nos Tableaux analytiques sera publié dans le *Bulletin mensuel de l'Office de renseignements agricoles* du Ministère de l'Agriculture.

a la composition suivante : extrait, 12,4 pour 100 ; beurre, 4,2 pour 100 ; lactose, 4 pour 100 ; caséine, 3,7 pour 100 ; cendres, 0,7 pour 100. Les chiffres que nous donnons sont sensiblement plus élevés, soit que les méthodes analytiques suivies n'aient pas été les mêmes, soit que le lait de brebis des régions expérimentées ait une plus grande richesse en éléments.

Il est intéressant de comparer la composition du lait de brebis avec celle du lait de vache Ce qui frappe tout d'abord, c'est le poids considérable de l'extrait, qui s'élève fréquemment à 200 gr. par litre ; quelquefois même ce chiffre est dépassé, tandis que le lait de vache, même celui qui est considéré comme très riche, dépasse rarement 160 à 165 gr. La différence porte surtout sur la matière grasse et sur la caséine, dont les poids par litre atteignent souvent 70 à 80 gr. pour la première et 55 à 70 gr. pour la seconde.

Le poids des cendres, qui atteint couramment 9 gr. et même 10 gr. par litre, indique, d'autre part, que le lait de brebis est plus minéralisé que celui de vache.

Sur la matière colorante et les sucres des abricots ;

Par M. A. Desmoulière.

Nous avons eu récemment l'occasion d'analyser une confiture d'abricots *pur sucre et pur fruit,* et nous avons remarqué, dans le cours de l'analyse, les deux faits suivants, qui méritent d'être signalés :

1° Présence d'une faible proportion de glucose ;

2° Présence d'une matière colorante pouvant être extraite par l'alcool amylique acide ou ammoniacal.

Or, d'après un travail que MM. Truchon et Martin Claude ont publié sur la composition des jus de fruits (*Annales de chimie analytique* du 15 mars 1901), aucun des fruits examinés par eux, et entre autres les abricots, ne contiendrait de glucose, et, d'autre part, la matière colorante des abricots ne passerait pas dans l'alcool amylique acide ou ammoniacal. Afin de contrôler les faits annoncés par MM. Truchon et Martin Claude, nous avons opéré, non sur des confitures, mais sur les fruits eux-mêmes. Voici les résultats que nous avons obtenus :

1° *Au sujet du glucose.* — Quatre analyses ont été faites sur des abricots de provenance différente ; les deux premières ayant exclusivement pour but la recherche du glucose, les résultats n'ont pas été rapportés à un poids donné de fruits ; la troisième et la quatrième analyse, au contraire, nous ont indiqué la pro-

portion pour 100 des divers sucres contenus dans les abricots examinés.

	No. 1.	No. 2.	No 3. Sucre p. 100 de fruits incomplètement mûrs.	No 4. Sucre p. 100 de fruits à complète maturité.
Saccharose . . .	1.732	1.367	3.131	3.814
Sucre interverti .	0.283	0.213	2.383	2.299
Glucose	0.121	0.103	0.771	0.353

Si l'on s'en rapporte aux deux dernières analyses, on peut admettre que la proportion de glucose dans les abricots serait d'autant moins élevée que le fruit serait plus mûr, et le contraire aurait lieu relativement à la teneur en saccharose.

2° *Au sujet de la matière colorante.* — Des abricots ont été divisés, triturés dans un mortier avec de l'eau, et le produit a été passé dans une toile fine; le liquide obtenu ayant été additionné, soit d'ammoniaque en excès, soit d'acide chlorhydrique, a coloré en jaune, dans les deux cas, l'alcool amylique; ce liquide décanté, lavé et évaporé dans une capsule, a laissé un résidu jaune. Ce résidu, traité par une goutte d'acide sulfurique, s'est coloré en bleu indigo.

La coloration bleu indigo est éphémère et passe rapidement au rouge violet, puis au brun violacé. Enfin, le colorant jaune, extrait par l'alcool amylique, ne teint ni la laine ni la soie.

Le seul fait de la coloration bleue fournie par le contact de l'acide sulfurique avec le résidu de l'évaporation de l'alcool amylique semble tout à fait caractéristique de la présence de la *carottine*; la matière colorante des carottes, extraite par l'alcool amylique, nous a, en effet, donné les mêmes réactions que ci-dessus.

En résumé, nous pouvons poser les conclusions suivantes:

1° Les abricots peuvent, indépendamment du saccharose et du sucre interverti, renfermer une très petite quantité de glucose. Selon toutes probabilités, la proportion du glucose serait d'autant plus faible que la maturité des fruits serait plus avancée.

2° La matière colorante des abricots est susceptible de passer dans l'alcool amylique acide ou ammoniacal; elle se distingue facilement des colorants de la houille en ce qu'elle ne teint ni la laine ni la soie; cette matière colorante jaune ne serait autre que de la *carottine* ou un dérivé très voisin.

Dosage du gluten humide dans les farines,

Par M. Marcel Arpin.

Toutes les personnes qui se sont occupées de près ou de loin des questions de meunerie et de boulangerie, savent que le dosage du gluten à l'état humide est, depuis fort longtemps, le seul élément dont on fait usage dans le commerce pour déterminer la valeur boulangère des farines.

Ce procédé d'évaluation présente des inconvénients considérables. Bien que grossier et défectueux, il a encore, sans qu'on sache pourquoi, de fervents partisans.

En 1883, mon maître regretté, Aimé Girard, au cours des analyses qu'il fit sur les échantillons de farine provenant des expériences de mouture exécutées par la Chambre syndicale des grains et farines de Paris, condamnait déjà cette méthode à cause des erreurs de 1 ou 2 p. 100 qu'on commet en essorant le gluten à la main, et il s'attachait uniquement à doser le gluten sec. Parallèlement, et pour s'appuyer sur des chiffres tout à fait certains, il déterminait la quantité d'azote.

M. Fleurent, son successeur au Conservatoire des Arts et Métiers, a montré, en 1896, que le dosage du gluten seul était insuffisant pour fixer la valeur boulangère d'une farine et que, pour arriver à ce but, il était nécessaire de déterminer la composition du gluten et d'établir la proportion de gliadine et de gluténine qu'il contient.

On pourrait supposer qu'aujourd'hui, d'après ce qui précède, et après les avis de savants aussi autorisés que MM. Aimé Girard et Fleurent, les transactions commerciales sont basées sur des données précises : dosage de l'azote d'une part, pour fixer la limite minima rigoureuse du gluten dans les farines ; d'autre part, analyse du gluten, pour en évaluer la qualité au point de vue de la panification.

Ce serait une erreur de le croire. On en est encore, malgré les progrès accomplis dans cette voie, à utiliser les chiffres approximatifs et capricieux fournis par le dosage du gluten humide, imaginé par Parmentier à la fin du XVIIIe siècle !!

En effet, dans son ouvrage : *Le parfait boulanger*, édité en 1778, Parmentier écrit à la page 207 :

« Prenez une livre de farine dite de blé ; formez-en une pâte « avec suffisante quantité d'eau froide; maniez ensuite cette pâte « pendant 1/2 quart d'heure, pour qu'elle soit sans aucun gru- « meau, puis tenez-la entre les mains, sous le robinet d'une fon-

« taine d'où sort un filet d'eau, qui, en passant sur la pâte, doit « traverser un tamis, afin que, s'il se détachait quelque chose de « la pâte, on pût l'y incorporer ; faites en sorte surtout de contenir toujours la pâte dans sa forme, de la retourner, de l'exprimer continuellement, sans jamais la désunir ; dès que l'eau aura « entraîné toute la matière farineuse et qu'elle cessera d'être « blanche, il restera dans les mains une substance collante qui, « en s'étendant, présente une membrane transparente, incapable « de s'attacher aux doigts mouillés ; on pèsera cette substance, et « s'il s'en trouve entre 4 et 5 onces, on doit présumer que la « farine est très bonne. »

Voilà où l'on en est resté depuis 124 ans qu'a paru le livre de Parmentier.

Il m'a semblé intéressant, dans ces conditions, de faire ressortir les points défectueux du procédé, de souligner les écueils auxquels le chimiste peut se heurter au cours du dosage du gluten, qui constitue une manipulation grossière, surtout pratiquée, comme elle l'est dans le commerce des farines, par des personnes absolument étrangères à la chimie.

*
* *

Les causes qui influent sur les résultats fournis par le dosage du gluten humide, essoré à la main, sont nombreuses, ainsi que cela a déjà été démontré par les savants qui ont abordé l'étude de cette question.

La première cause d'erreur est celle qui provient de la température et de l'état de siccité des mains de l'opérateur. Les résultats seront différents selon que celles-ci seront froides et sèches, ou qu'au contraire, elles seront chaudes et humides.

Il existe aussi un *coefficient personnel* variable, inhérent à chaque opérateur, et dont il est impossible de tenir compte.

En dehors de cette cause, pour laquelle aucune correction n'est possible et qu'on est obligé de subir, il y en a beaucoup d'autres que je vais examiner.

Tout d'abord, je crois bon, avant d'aller plus loin, d'indiquer comment je procède généralement pour l'extraction du gluten.

On prend 33 gr. 33 de farine ; on fait un pâton avec 16 à 17 gr. d'eau de source ordinaire, prise à la conduite et amenée à une température constante de 15 degrés Lorsque ce pâton a été bien pétri et rendu aussi homogène que possible, on le malaxe immédiatement et sans plus attendre, au-dessus d'un tamis de soie n° 60, et sous un filet d'eau qui s'écoule du robinet d'une fontaine de verre renfermant la même eau, également à 15 degrés

J'ai choisi 15 degrés, car c'est la température à laquelle on obtient des résultats moyens ; elle a, de plus, l'avantage d'être facile à obtenir et à maintenir en hiver comme en été, et, enfin, elle est adoptée d'une façon générale dans les laboratoires pour la graduation de tous les appareils et vases jaugés dont on fait usage dans l'analyse.

L'écoulement de l'eau est réglé de telle façon qu'au début du malaxage du pâton, on puisse encore compter les gouttes qui s'échappent du robinet. Lorsque le gluten se rassemble et que la majeure partie de l'amidon s'est échappée, on accélère un peu le débit ; on arrive ainsi à avoir un mince filet continu. Il est bon de procéder de cette façon pour n'employer qne la quantité d'eau strictement nécessaire et pour éviter de dissoudre du gluten.

Lorsqu'on juge que tout l'amidon est entraîné, *et c'est là un point important et difficile à saisir*, on arrête le malaxage ; on s'essuie les mains soigneusement et l'on comprime, à plusieurs reprises, le gluten entre celles-ci, en les essuyant chaque fois, jusqu'à ce que, suffisamment essoré, le gluten commence à adhérer à la paume des mains.

Ainsi rassemblé, il est placé sur une petite plaque de nickel tarée, puis pesé, et le poids est rapporté à 100 gr. de farine.

On le reprend ensuite ; on étend sur la plaque une mince couche de vaseline ; on pose la boule de gluten sur celle-ci et l'on porte à l'étuve à 120-130 degrés environ. Le gluten se gonfle bientôt et devient poreux ; au bout de dix minutes, on le sectionne par tranches, avec un scalpel, sans détacher celles-ci, et l'on achève de sécher à 105-110 degrés. Au bout de dix heures, la dessiccation est complète ; on pèse, et l'on exprime le résultat pour 100 parties de farine.

*
* *

Pour rendre plus frappants les résultats que je vais exposer, dans le but de montrer combien est défectueuse cette méthode, je ne me suis pas contenté d'opérer seul et de ne faire qu'un seul dosage pour chaque cas. J'ai pensé à m'adjoindre un collaborateur très habitué à ces sortes de manipulations et sur lequel je pouvais compter.

Je ne pouvais mieux faire que de choisir mon préparateur, M. Dourdou, qui est attaché depuis près de deux ans à mon laboratoire et qui joint à l'expérience qu'il a de l'analyse des farines, des qualités de soin, de méthode et d'exactitude toutes particulières. Je tiens à le remercier ici du concours qu'il m'a prêté en cette circonstance.

Nous avons donc opéré simultanément, l'un à côté de l'autre, dans des conditions rigoureusement identiques. Les résultats obtenus sont, par conséquent, absolument comparables entre eux.

Nous avons, d'abord, déterminé les écarts qui pouvaient provenir, non de notre façon de faire, puisque nous suivions scrupuleusement la même méthode, mais de l'état physiologique de nos mains.

Nous avons pris des échantillons de *différentes farines* et nous avons opéré comme je l'ai décrit plus haut. Le dosage du gluten humide a été complété par celui du gluten séché à 105 dégrés.

Voici les résultats obtenus par chacun de nous comparativement.

	A Gluten p. 100		B Gluten p. 100	
	humide	sec	humide	sec
Echantillon n° 1	25.80	8.46	26.07	8.79
— n° 2	27.99	8.94	29.13	9.09
— n° 3	28.38	8.82	29.82	9.12
— n° 4	27.24	8.55	27.15	8.46
— n° 5	24.00	7.65	24.30	7 53
— n° 6	27.42	8.61	27.27	8.73
— n° 7	25.14	8.10	26.94	8.40
— n° 8	23.34	7.68	23.55	7.77
— n° 9	24.93	8.04	25.11	8.19
— n° 10	25.26	8.31	25.53	8.37

Nous avons alors pris une *même farine*, et chacun de nous a effectué cinq dosages ; voici les résultats obtenus :

	A Gluten p. 100		B Gluten p. 100	
	humide	sec	humide	sec
1er dosage..........	26.49	8.37	24.93	8.10
2e —	25.68	8.55	25.83	8.25
3e —	25.11	8.16	26.31	8.41
4e —	24.88	8.13	25.71	8.16
5e —	25.26	8.19	25.71	8.19
Moyenne...........	25.45	8.28	25.70	8.22

Un second échantillon de farine, d'une autre marque, nous a fourni les résultats qui suivent, pour trois dosages chacun :

	A Gluten p. 100		B Gluten p. 100	
	humide	sec	humide	sec
1er dosage..........	25.17	8.04	25.35	7.95
2e —	25.86	8.22	25.50	7 98
3e —	26.40	8.22	25.83	8.01
Moyenne...........	26.81	8.16	25.56	7.98

L'examen des trois tableaux qui précèdent conduit aux observations suivantes :

En opérant dans des conditions *identiques,* avec le plus grand soin, deux opérateurs expérimentés peuvent, en dosant le gluten humide, obtenir des résultats qui diffèrent entre eux,

1° pour un même échantillon, de 1.80 p. 100 ;

2° sur deux échantillons de farine différents, en répétant le dosage cinq fois sur l'un et trois fois sur l'autre, les chiffres moyens obtenus ne représentent qu'un écart de 0.25 p. 100 entre eux, bien que les différences dans les dosages, pris séparément, atteignent jusqu'à 1.61 p. 100 pour un même opérateur, et 1.56 p. 100 entre les deux.

C'est bien ce que nous avions constaté, Aimé Girard et moi, en 1883, alors que j'étais son préparateur, et ce qui lui faisait écrire dans son rapport :

« L'expérience m'a démontré, en effet, combien il est facile « de commettre, au point de vue de l'évaluation du gluten « humide, des erreurs de 1 ou 2 p. 100, erreurs résultant du « degré de dessiccation plus ou moins grand que le gluten subit « entre les mains de l'opérateur. »

Ces exemples suffiraient à eux seuls à faire rejeter le procédé comme défectueux, et cependant, toutes les précautions ont été prises pour que les conditions dans lesquelles nous nous étions placés tous deux, mon préparateur et moi, fussent rigoureusement identiques. Qu'adviendrait il s'il en était autrement ? Quels écarts aurait-on alors à constater ?

Ainsi que je l'ai toujours remarqué, et comme je vais le montrer, le degré de siccité et la température des mains ne sont pas les seuls facteurs qui influencent les résultats du dosage du gluten humide. Il y en a d'autres, que je vais passer en revue et qui sont :

La température de l'eau employée.

Le temps de repos du pâton avant le malaxage.

La nature de l'eau.

La durée du malaxage.

Afin de les rendre comparables entre eux, tous les chiffres qui vont suivre proviennent de l'analyse d'un *même échantillon* de farine.

Cette farine, qui porte fréquemment l'estampille du Marché des farines Fleur de Paris, ne saurait être suspectée et prise pour un produit de composition exceptionnelle, choisi pour les besoins de la cause. Elle figure, au contraire, parmi les meilleures marques qui alimentent le marché de Paris ; on doit la considérer comme

une farine absolument irréprochable à tous les points de vue.

Voici successivement les divers résultats qu'on obtient en se plaçant dans des conditions différentes.

Influence de la température de l'eau.

Eau de source à 5 degrés.

	A Gluten p. 100 humide	A Gluten p. 100 sec	B Gluten p. 100 humide	B Gluten p. 100 sec
	24.21	7.89	23.16	7.92
	24.18	7.77	24.21	7.77
	23.55	7.71	24.57	7.80
Moyenne...........	23.98	7.83	23.98	7.79
Ecart pour chacun...	1.41	0.15	0.66	0.18

Ecart entre les deux opérateurs. — En gluten humide 1.05 et 0.21 en gluten sec.

Eau de source à 15 degrés.

	25.41	8.04	25.29	8.01
	24.69	8.04	25.56	8.13
	25.68	8.16	25.02	8.07
Moyenne...........	25.26	8.08	25.29	8.07
Ecart pour chacun..	0.99	0.12	0.54	0.12

Ecart entre les deux opérateurs. 0.87 et 0.15

Eau de source à 25 degrés.

	26.16	8.28	26.40	8.28
	26.43	8.16	26.52	8.28
	26.67	8.28	26.34	8.10
Moyenne...........	26.42	8.24	26.42	8.22
Ecart pour chacun..	0.51	0.12	0.18	0 18

Ecart entre les deux opérateurs. 0.36 et 0.18

Eau de source à 35 degrés.

	25.86	8.40	26.22	8.40
	26.61	8.52	26.01	8.43
	26.76	8.46	26.22	8.34
Moyenne...........	26.41	8.46	26.15	8.39
Ecart pour chacun..	0.90	0.12	0.21	0.09

Ecart entre les deux opérateurs. 0.36 et 0.12

Récapitulation.

Différence en poids				
de 5 à 15 degrés	+ 1.28	+ 0.29	+ 1.31	+ 0.24
de 15 à 25 »	+ 1.16	+ 0.16	+ 1.13	+ 0.15
de 25 à 35 »	— 0.01	+ 0.22	— 0.27	+ 0.17
Augmentation totale de :	2.43	0.67	2.17	0.56

L'examen de ces chiffres montre que c'est en opérant à la température la plus basse, 5 degrés, qu'on obtient la teneur la plus faible en gluten humide et en gluten sec.

Au fur et à mesure que la température s'élève, la richesse augmente, si bien qu'on arrive à avoir un écart qui atteint 2 à 2,4 p. 100 pour les températures extrêmes de 5 et 35 degrés.

On remarquera que, entre les nombres obtenus pour les températures de 15 et 25 degrés, qui représentent, l'une, la température moyenne de l'eau de la conduite, et l'autre, celle adoptée récemment par le laboratoire des farines fleur, il y a une différence en plus dans les résultats qui atteint 1,13 et 1,16 p. 100 de gluten humide.

Le gluten sec s'est accru aussi régulièrement, atteignant un maximum de 0,67 p. 100, ce qui est considérable.

(*A suivre*)

Dosage de la lécithine dans le lait,

Par MM. F. Bordas et Sig. de Raczkowski.

Le mode de dosage de la lécithine, qui consiste à incinérer, en présence du carbonate de potasse et de l'azotate de potasse, le résidu de l'évaporation provenant de l'extraction éthéro-alcoolique d'une certaine quantité de lait évaporé à siccité dans des conditions convenables, à doser ensuite l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie et à multiplier la quantité dosée par le facteur 7,27 (1), nous semble présenter de nombreux inconvénients.

La méthode est d'une application longue en ce qui concerne l'extraction. De plus, une partie de l'acide phosphorique des phosphates du lait peut être dosée comme phosphore organique, et, d'autre part, une partie du phosphore organique échappe certainement à l'oxydation résultant de l'incinération rendue délicate à effectuer par suite de la présence de proportions notables de matières grasses. Enfin, l'emploi du facteur 7,27, par lequel on multiplie le pyrophosphate de magnésie dosé, pour évaluer la quantité de lécithine, ne paraît pas justifié. En effet :

1	d'acide phosphoglycérique correspond à	4,69	de lécithine	distéarique..	$C^{44}H^{90}O^{9}AzPh$
1	»	4,36	»	dipalmitique..	$C^{40}H^{82}O^{9}AzPh$
1	»	4,66	»	dioléique.....	$C^{44}H^{86}O^{9}AzPh$
1	»	4,52	»	dimargarique.	$C^{42}H^{86}O^{9}AzPh$
1	»	2,41	»	dibutyrique...	$C^{16}H^{28}O^{9}AzPh$
1	»	4,59	»	oléomagarique	$C^{43}H^{86}O^{9}AzPh$
1	»	3,54	»	oléobutyrique.	$C^{30}H^{60}O^{9}AzPh$
1	»	4,51	»	oléopalmitique	$C^{42}H^{84}O^{9}AzPh$

(1) Dr Stoklasa, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für phys. Chem.*, 1897 t. XXIII, nos 4 et 5, p. 343. Rob. Burow, *Ibid*,. 1900, t. XXX. n° 6, p. 495.

Dès lors, si l'on ne considère que les trois lécithines oléomargarique, oléobutyrique et oléopalmitique, on voit que :

1	de pyrophosphate de magnésie	correspond à	7,12	de lécithine	oléomargarique.
1	»		5,48	»	oléobutyrique.
1	»		7,00	»	oléopalmitique.

Si l'on admet que la graisse phosphorée du lait est constituée par de la lécithine oléomargarique, le facteur du pyrophosphate est 7,12, nombre voisin de celui de Stoklasa ; mais, si l'on suppose, comme le font certains auteurs, que cette lécithine est oléobutyrique, ce facteur devient 5,48, valeur bien éloignée de la précédente.

En d'autres termes, chaque hypothèse faisant varier le coefficient du pyrophosphate, on obtiendra des proportions différentes de lécithine, et, comme il n'est pas possible, dans l'état des connaissances actuelles, de préciser la composition de la graisse phosphorée en question, il semble beaucoup plus rationnel de se contenter de l'évaluation de l'acide phosphoglycérique.

La méthode de dosage de l'acide phosphoglycérique contenu dans le lait peut s'effectuer, d'une façon exacte et relativement simple, en suivant les indications auxquelles nous ont fait aboutir les recherches que nous avons entreprises à ce sujet.

Le procédé consiste à extraire la graisse phosphorée du lait sans entraîner de notables proportions de beurre ; à former avec cette graisse une combinaison saline de laquelle on sépare les acides gras ; à oxyder *complètement* l'acide phosphoglycérique ainsi séparé et à doser ensuite l'acide phosphorique résultant de cette oxydation.

A cet effet, on verse 100 cc. de lait, en agitant continuellement, dans un mélange composé de :

Alcool à 95°	100 cc.
Eau distillée	100 cc.
Acide acétique	10 gouttes

On obtient un coagulum se séparant très facilement par filtration. On le laisse s'égoutter ; puis, fermant la douille de l'entonnoir au moyen d'un tube de caoutchouc muni d'une pince, on verse à trois reprises différentes 50 cc. d'alcool absolu chaud en laissant chaque fois un moment en contact et agitant avec un agitateur ou une spatule avant de laisser filtrer le liquide.

Les trois fractions alcooliques provenant de ce traitement à l'alcool chaud sont réunies ; on distille, afin de chasser la plus grande partie de l'alcool ; puis on achève l'évaporation à sec au bain-marie. Le résidu est repris par une petite quantité de mélange éthéro alcoolique à parties égales, que l'on filtre. Le filtra-

tum est évaporé pour chasser l'éther, puis saponifié par la potasse ou la baryte. Le savon est décomposé par l'eau acidulée à l'aide de l'acide azotique ; on sépare les acides gras et l'on concentre jusqu'à siccité, à l'ébullition, le filtratum, qui contient le phosphoglycérate de potasse ou de baryte, ainsi qu'une petite quantité de phosphate résultant de la transformation d'une partie du glycérophosphate par l'excès d'alcali.

On ajoute alors 10 cc. d'acide azotique concentré; on porte au bain-marie, et l'on fait tomber dans le liquide du permanganate de potasse en poudre, par très petites pincées, jusqu'à ce que le sel ajouté communique une couleur rouge persistant pendant quelques minutes après l'addition, d'après les indications de M. Ch. Marie (1) ; on dissout l'oxyde de manganèse en versant quelques gouttes d'azotite de soude au $\frac{1}{10}$; on chasse les vapeurs nitreuses par l'ébullition, et il ne reste plus qu'à précipiter l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque et à le doser ensuite à l'état de pyrophosphate de magnésie.

En opérant dans ces conditions, l'extraction de la lécithine est absolument complète, ainsi que l'oxydation de l'acide phosphoglycérique.

En multipliant la quantité de pyrophosphate de magnésie pesée par 1,5495, on obtient la proportion d'acide phosphoglycérique contenue dans 100 cc. de lait.

La quantité trouvée est toujours plus élevée par oxydation qu'au moyen de l'incinération.

Action des sulfites sur les nitroprussiates (réaction de Bœdeker),

Par M. Juan Fages.

Pour reconnaître les sulfites, on utilise la coloration rouge qu'ils communiquent à une solution de sulfate de zinc contenant un peu de nitroprussiate de sodium. L'addition d'un peu de ferrocyanure potassique augmente la sensibilité de cette réaction indiquée par Bœdeker (2).

On sait que la propriété de produire la coloration rouge appartient exclusivement aux sulfites chimiquement neutres. Les sulfites acides, complètement exempts de sulfite neutre, ne la produisent pas.

(1) Ch Marie, *Sur le dosage du phosphore dans les composés organiques* (*Comptes rendus*, 1899, 2e semestre, p. 466).
(2) Bœdeker, *Ann. der Chemie und Pharmacie*, Bd. CXVII, 1861, p. 193.

Par conséquent, pour la recherche d'un sulfite, il faut neutraliser sa solution, si elle est acide, de préférence avec le bicarbonate sodique, dont l'excès empêche moins la réaction que le carbonate neutre ; les alcalis sont contraires à la réaction.

L'étude de cette réaction nous a conduit aux conclusions suivantes :

1° Les corps qui, par leur action mutuelle, produisent le corps rouge sont : le sulfite et le nitroprussiate de zinc résultant de la double décomposition du sulfate de zinc par le nitroprussiate sodique. En effet, on obtient encore le corps rouge en mettant en contact le nitroprussiate de zinc aussitôt précipité, lavé et humide, avec la solution de sulfite. En opérant de la façon ordinaire, la réaction est plus sensible en ajoutant à la solution de sulfate de zinc une plus grande quantité de nitroprussiate sodique que celle indiquée. En tout cas, il convient que la solution du sulfite ne se trouve pas trop diluée, car cette réaction, qui est la plus caractéristique des sulfites, n'est pas la plus sensible.

2° La propriété de former un corps rouge avec les sulfites n'appartient pas exclusivement au nitroprussiate de zinc ; elle appartient aussi aux nitroprussiates en général. En ajoutant à une solution de nitroprussiate sodique un excès de sulfite sodique, la couleur rouge apparaît également, mais elle se produit plus facilement avec les nitroprussiates insolubles, tels que ceux de nickel, de cobalt, de zinc, de manganèse, de cuivre, de cadmium, de palladium, de fer au minimum, etc. En tout cas, le corps produit est rouge, amorphe, assez soluble quand il est obtenu avec le sel de zinc ou de manganèse, peu soluble avec le sel de cadmium et presque ou totalement insoluble avec les autres ; il est peu stable ; la dilution, les acides et les alcalis le détruisent ; un excès de sulfite augmente la stabilité ; sans un excès de sulfite, il est impossible de l'isoler.

3° Le corps rouge est probablement un produit d'addition d'un nitroprussiate avec le sulfite. En effet, le corps rouge se conduit sensiblement comme un mélange de sulfite et de nitroprussiate. Quand on veut séparer celui formé par le nitroprussiate de nickel, qui est un des plus solubles et qui est relativement stable, on remarque que, au fur et à mesure que le lavage par décantation écarte l'excès de sulfite, le corps rouge perd sa couleur, et, à la fin, il ne reste que du nitroprussiate de nickel. Quand on procède par filtration, le même résultat se produit : sur le filtre apparaît le nitroprussiate, et, dans la liqueur filtrée, l'analyse ne découvre que du sulfite sodique dans les premières portions, avec un peu de sulfate dans les suivantes, à cause de l'oxydation du sulfite pendant

la filtration. Les acides décomposent le sulfite comme s'il y était seul et laissent libre le nitroprussiate de nickel. Les alcalis agissent seulement sur le nitroprussiate de nickel, qu'ils modifient aussi, comme si le sulfite ne l'accompagnait pas. On obtient les mêmes résultats avec les autres produits rouges obtenus par les nitroprussiates métalliques.

4° Le ferrocyanure potassique, indiqué pour rendre la réaction plus sensible, n'intervient pas directement dans la formation du corps rouge. L'action du ferrocyanure est très irrégulière ; lorsqu'on opère avec le nitroprussiate de zinc lavé et humide, il n'augmente pas la sensibilité et peut même la diminuer en transformant le nitroprussiate de zinc en ferrocyanure. En opérant dans les conditions ordinaires, il précipite le zinc de l'excès de sulfate qui nuit. C'est à cause de cela qu'en employant une plus grande quantité de nitroprussiate sodique, l'action utile du ferrocyanure devient moins marquée. Celui-ci peut devenir nuisible s'il est employé en excès ; il peut être remplacé par le carbonate sodique, sans excès, ou par tout autre sel qui précipite le zinc, sans modifier la neutralité de la solution ni réagir sur le sulfite ou sur le nitroprussiate.

Constantes capillaires des solutions sucrées,

Par M. A. Démichel.

La Commission impériale allemande d'étalonnage, ayant employé la méthode hydrostatique pour déterminer les densités des solutions de sucre pur dans l'eau, s'est trouvée dans la nécessité de mesurer les efforts capillaires exercés par les liquides sur les fils de suspension des plongeurs, afin de corriger les pesées.

Pour trouver ces forces ou tensions superficielles, la Commission a fait usage de la méthode Gay-Lussac, consistant à observer la hauteur de liquide soulevée dans des tubes capillaires de diamètre connu.

Afin de déterminer ce diamètre avec exactitude, on pèse le tube parfaitement sec ; puis on y introduit une colonne de mercure dont on mesure la longueur avec précision. Le tube étant de nouveau pesé, la différence de poids fait connaître celui du mercure. On en déduit le volume, puis le diamètre du cylindre.

Lorsque ce diamètre est inférieur à un demi-millimètre, on peut négliger le poids du ménisque terminal de la surface du liquide soulevé dans le tube Entre un demi-millimètre et trois millimètres, il est nécessaire d'en tenir compte, mais on peut alors regarder le ménisque comme hémisphérique.

En désignant par α la constante capillaire caractéristique de chaque liquide, par r le rayon du tube, par h la hauteur du liquide soulevé et par d sa densité, on exprime que l'effort exercé par le ménisque sur toute la circonférence du tube $2\pi r\alpha$ est égal au poids du liquide soulevé qui est :

$$\pi r^2 hd + \left(\pi r^3 - \frac{2}{3}\pi r^3\right) d = \pi r^2\left(h + \frac{r}{3}\right)d,$$

donc :

$$2\pi r\alpha = \pi r^2\left(h + \frac{r}{3}\right)d$$

ou :

$$2\alpha = r\left(h + \frac{r}{3}\right)d\,;$$

telle est la formule dont la Commission allemande a fait usage

Pour ses expériences, elle a employé de nombreux tubes, qu'elle a appliqués aux quatorze solutions suivantes :

(grammes de sucre dans 100 grammes de solution)
0,0 — 5,4 — 10,7 — 15,5 — 20,0 — 25,6 — 30,0 — 37,1 — 43,2 — 47,6 — 53,8 — 57,0 — 65,1 — 65,8.

Il est inutile de reproduire le tableau entier des observations : voici, à titre de spécimens, les résultats obtenus avec l'eau distillée à 18 degrés 5 :

Numéros des tubes	Hauteur soulevée en millimètres	Rayons des tubes en millimètres	2α
26	22,25	0,660	14.83
35	19,06	0,768	14,84
46	18,88	0,776	14,85
27	15,95	0,915	14,87
47	13,32	1,084	14,83

On voit que les valeurs de 2α sont très concordantes ; on peut en prendre la moyenne 14,84 comme suffisamment exacte et admettre $\alpha = 7{,}42$. En multipliant ce nombre par $\pi = 3{,}1416$, on rapporte la constante au diamètre du tube, et l'on trouve ainsi 23,32 à la température de 18 degrés 5.

M. Delachanal a donné le nombre très voisin 22,84 à la température de 15 degrés ; c'est la valeur officielle qui sert pour la construction des alcoomètres français. L'écart entre les deux nombres est absolument négligeable, puisqu'il ne s'agit que de correction.

Après une discussion très complète de ses expériences, la Commission allemande a dressé une table qui fait connaître les cons-

tantes capillaires de toutes les solutions sucrées pour la température de 15 degrés.

Il ne faut pas oublier que tout ce travail a été fait en rapportant la proportion de sucre dissous à 100 gr. de solution et non pas à 100 cc., comme il est d'usage en France. Pour utiliser cette table avec notre mode habituel d'évaluer la concentration, il est donc nécessaire d'opérer une conversion d'unités. On la trouve toute faite dans les tables de Windish, et l'on obtient ainsi le tableau suivant :

Proportion de sucre		2 α	Proportion de sucre		2 α	Proportion de sucre		2 α
dans 100 gr. de solution	dans 100 cc. de solution		dans 100 gr. de solution	dans 100 cc. de solution		dans 100 gr. de solution	dans 100 cc. de solution	
0	0	14,84	25	27,63	13,62	50	61,59	12,53
1	1,0	14,79	26	28,86	13,58	51	63,10	12,49
2	2,01	14,74	27	30,08	13,53	52	64,63	12,45
3	3,03	14,69	28	31,34	13,48	53	66,17	12,41
4	4,06	14,64	29	32,59	13,44	54	67,72	12,37
5	5,09	14,59	30	33,85	13,39	55	69,29	12,33
6	6,13	14,54	31	35,14	13,35	56	70,87	12,28
7	7,19	14,49	32	36,43	13,30	57	72,46	12,24
8	8,25	14,44	33	37,73	13,26	58	74,07	12,20
9	9,31	14,39	34	39,04	13,21	59	75,69	12,16
10	10,39	14,34	35	40,35	13,17	60	77,33	12,12
11	11,48	14,29	36	41,69	13,12	61	78,99	12,08
12	12,57	14,24	37	43,04	13,08	62	80,64	12.04
13	13,68	14,19	38	44,39	13,03	63	82,32	12,00
14	14,78	14,14	39	45,75	12,99	64	84,02	11,96
15	15,90	14,09	40	47,14	12,95	65	85,72	11,92
16	17,04	14,04	41	48,52	12,91	66	87,45	11,88
17	18,17	13,99	42	49,93	12,86	67	89,18	11,84
18	19,32	13,94	43	51,34	12,82	68	90,93	11,80
19	20,48	13,90	44	52,77	12 78	69	92,71	11,76
20	21,65	13,85	45	54,21	12,74	70	94,48	11,72
21	22,83	13,81	46	55,66	12,70	71	96,27	11,68
22	24,01	13,76	47	57,12	12,65	72	98,10	11,64
23	25,21	13,71	48	58,59	12,61	73	99,92	11,60
24	26,41	13,67	49	60,09	12,57	74	101,77	11,56

Sur l'analyse microchimique des alcaloïdes,

M. M. Emm. Pozzi-Escot.

M. Surre vient de publier un travail sur l'analyse microchimique des alcaloïdes (1), dans lequel il arrive aux mêmes conclusions que celles que j'ai déjà indiquées (2).

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 305.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 206 et 288, et *1902*, p. 125.

M. Surre m'aurait fort obligé en citant mes recherches. J'ai, en effet, employé les mêmes réactifs que ceux qu'il indique, et la seule différence à relever entre les résultats que j'ai publiés et ceux qu'il publie maintenant se borne à ce qu'il a joint à l'examen en lumière simple un examen en lumière polarisée, qui ne lui à rien donné de caractéristique du reste, attendu qu'il est contraint, en résumé, à adopter mes conclusions.

Je ferai remarquer que j'ai été le premier à mettre en doute les réactions microchimiques en ce qui concerne les recherches toxicologiques et à montrer combien imprudentes et injustifiées avaient été les conclusions tirées autrefois des travaux de M. Popoff. M. Surre confirme purement et simplement mes recherches.

Nouveaux appareils pour l'analyse,

Par M. Arthur Dujardin.

Je crois intéressant de faire connaître aux chimistes qui s'occupent d'analyse deux appareils de laboratoire qui me paraissent susceptibles de rendre des services dans la pratique de certaines analyses.

Le premier de ces appareils (1) est un bouchon de verre rodé, s'adaptant sur un ou plusieurs ballons de verre. Ce bouchon est muni, comme le montre la figure 1, de deux tubulures.



Fig. 1.

Avec cet appareil, on évite l'emploi de bouchons de caoutchouc, qui sont non seulement sujets à une prompte détérioration, mais qui aussi peuvent conduire, dans certains cas, à des résultats erronés. Ce bouchon de verre est parfaitement approprié au dosage du carbone total dans les fontes, par la méthode Wyborgh, au moyen des acides chromique et sulfurique ; au dosage du soufre dans les fontes et les aciers par la méthode Rollet-Campredon, etc.

Employé d'une façon courante, il est beaucoup plus économique que le bouchon en caoutchouc à trous, qui se détériore très vite, surtout s'il est soumis simultanément aux vapeurs acides et à la chaleur.

(1) Ces appareils sont construits par la maison F. Verbièse, 47, rue du Molinel, à Lille.

Il permet une fermeture hermétique, car sa partie rodée, légèrement conique, est très haute (20 millim.).

Il s'enlève très facilement du ballon, surtout si le dosage permet de le graisser légèrement avec de la vaseline. Si l'on ne peut pas graisser le bouchon, de peur d'introduire des matières organiques (comme dans le dosage du carbone total dans les fontes), il s'enlève néanmoins facilement du ballon, après refroidissement ; ce refroidissement peut être accéléré par l'écoulement d'un liquide froid introduit par l'une des tubulures.

Avec ce bouchon, on peut effectuer le déplacement de l'air et des gaz contenus dans le ballon, par un autre gaz arrivant sous pression. La purge totale demande évidemment un peu plus de temps qu'avec un tube d'abduction plongeant jusqu'au fond du ballon ; néanmoins, le déplacement du gaz est complet au bout de peu de temps, par suite du remous produit dans le ballon par le gaz purgeur qui y arrive sous pression.

Etant donné sa légère conicité, ce bouchon peut s'adapter sur plusieurs ballons rodés, à la condition que ceux-ci aient la même conicité et un diamètre moyen extérieur à peu près semblable, ce que le fabricant peut facilement réaliser.

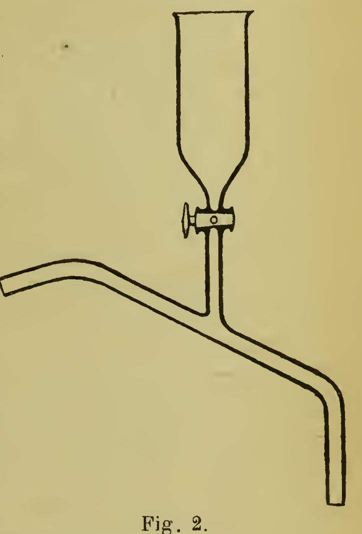


Fig. 2.

L'autre appareil, que je crois intéressant à signaler, est un entonnoir à séparation et à robinet, pour écoulement de liquide combiné avec arrivée de gaz, par un tube oblique soudé à la queue de l'entonnoir.

Avec cet appareil (figure 2), on remplace avantageusement les bouchons en caoutchouc à trois trous par des bouchons à deux trous, ce qui constitue une réelle économie, car les bouchons percés à trois trous ne résistent pas longtemps à l'usage.

Cet entonnoir spécial présente, en outre, l'avantage de pouvoir s'adapter sur le ballon à bouchon en verre, rodé, creux et bitubulé ; dans beaucoup de cas, il en est le complément indispensable.

Revendication de priorité à propos de la recherche de la margarine par la réémulsion du beurre dans le lait écrémé,

Par M. Crispo.

On annonce qu'un jeune chimiste vient de découvrir un nouveau procédé de recherche de la margarine par réémulsion du beurre dans le lait écrémé. Je réclame absolument la priorité de cette idée. J'ai déposé en bonnes mains un vieux livre d'expériences où, entr'autres recherches, se trouvent consignées celles que j'ai faites en août 1896 concernant la réémulsion du beurre suspect. J'avais alors constaté que le beurre naturel se réémulsionne plus facilement que la margarine dans le lait écrémé convenablement chauffé. Cependant, en réémulsionnant le mélange des deux graisses, une partie de la margarine est entraînée par le beurre et l'on a une perte. Je perdais environ 40 pour 100 de la margarine ajoutée. On n'observe nettement ce curieux phénomène qu'avec le beurre frais ; mais s'il est acidifié, au lieu d'une séparation des deux graisses, on obtient une crème, dont, par le chauffage, on peut encore séparer de la margarine ; mais la perte est encore plus grande. J'ai cherché à tourner la difficulté au moyen de lait alcalinisé ; les résultats, au point de vue quantitatif, n'ont pas été satisfaisants. J'ai alors abandonné les essais faits avec le lait écrémé et je les ai continués avec des solutions alcalines ayant la densité moyenne à 17 degrés. J'ai obtenu parfois des séparations très nettes ; mais il m'est aussi arrivé que le beurre montait et que la margarine descendait. J'ai alors remis ces expériences à de meilleurs moments.

Je souhaite que d'autres réussissent mieux que moi.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Préparation des solutions titrées d'acide sulfurique au moyen de l'électrolyse. — M. DAUVÉ (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 juillet 1902). — Comme il est possible, avec la méthode électrolytique, de doser très exactement le cuivre dans une solution de sulfate de cuivre, après l'avoir fait déposer sur la cathode, on a pensé qu'il était possible d'obtenir des solutions de SO^4H^2 exactement titrées. Or, il est impossible d'obtenir ainsi des solutions de titre voulu, attendu que les solutions de sulfate de cuivre dépourvues d'acide sulfuri-

rique libre donnent naissance à un dépôt non cohérent, formé, en partie, de sous-oxyde de cuivre; même avec de faibles courants, la cathode se recouvre de sous-oxyde de cuivre cristallisé; ce n'est que lorsque la liqueur est devenue acide que le cuivre se dépose à l'état de pureté ; on voit donc qu'il est impossible, en déterminant l'augmentation de poids de la cathode, d'obtenir le titre exact de la solution restante.

Réaction colorée des sels d'uranium et de l'eau oxygénée. — M. J. ALOY (*Bull. Soc. chimique* du 20 juillet 1902, p. 734). — Lorsqu'on ajoute à un composé d'uranium de l'eau oxygénée, puis du carbonate de potasse solide ou en solution très concentrée, on obtient une solution présentant une belle couleur rouge. Cette réaction est générale et s'applique, non seulement aux sels jaunes, mais aux composés uraneux et même aux oxydes anhydres. Toutefois, dans ce dernier cas, il est préférable de transformer d'abord l'oxyde en nitrate, en le traitant par AzO^3H. Cette réaction se produit aussi en présence des métaux dont les sels donnent, par le carbonate de potasse, un précipité insoluble.

Le bicarbonate de potasse ne peut remplacer le carbonate et donne, dans les mêmes conditions, une liqueur jaune qui devient rouge lorsqu'on la chauffe.

On peut augmenter la sensibilité de la méthode en utilisant la propriété que possède le composé rouge d'être insoluble dans l'alcool. Dans ce but, on ajoute à la solution trois fois son volume d'alcool, et l'on obtient un précipité rouge qui se rassemble rapidement au fond du vase.

La même réaction se produit avec l'eau oxygénée. On traite un sel uranique, l'azotate par exemple, par du carbonate de potasse ajouté en quantité suffisante pour redissoudre le précipité qui se forme tout d'abord. L'addition d'eau oxygénée à cette solution développe une belle coloration rouge. Pour déceler des traces d'eau oxygénée, il vaut mieux faire une solution de nitrate uranique dans l'alcool à 95°, puis ajouter quelques gouttes du liquide à examiner et des cristaux de carbonate ; on obtient ainsi un précipité rouge.

Le papier à filtrer, cause d'erreur en chimie analytique. — M. MANSIER (Résumé d'une communication faite à Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 4 décembre 1901). — On sait que le papier à filtrer, qui renferme de la cellulose, se comporte comme la cellulose elle-même et comme les étoffes et fixe les matières colorantes avec lesquelles il est en contact. Une fixation analogue se produit avec certaines substances chimiques.

M. Mansier a jeté sur un filtre de papier, lavé avec HCl, puis à l'eau distillée jusqu'à réaction neutre, une solution normale de soude ; la solution filtrée a été titrée avec l'acide sulfurique normal, et M. Mansier a constaté qu'elle avait perdu 1/20 de son titre ; avec les solutions plus étendues, la perte est encore plus considérable ; elle peut atteindre la moitié avec une solution centinormale.

On constate le même phénomène en plongeant une feuille de papier à filtrer dans une solution décinormale de soude ; si l'on exprime cette feuille, on remarque que le titre de la solution s'est abaissé de 47 p. 100 ; avec la solution centinormale, on atteint 55 p. 100.

La même fixation se produit avec la potasse et l'ammoniaque, et aussi avec les bases alcalino-terreuses, telles que la chaux et la baryte, ainsi qu'avec les carbonates alcalins.

Certains sels, comme le chlorure de sodium, sont sans action sur le papier ; avec le chlorure de calcium en solution à 2/1000, on ne constate aucune perte de chlore, mais le dosage du calcium montre que le métal est fixé dans la proportion d'un cinquième. Avec le sublimé, la perte de mercure est d'un quart, tandis que celle du chlore n'est que d'un vingtième.

L'acide phénique paraît également se fixer sur le papier ; il en est de même des solutions de sels d'alcaloïdes ; une solution de chlorhydrate de morphine au millième, après filtration, perd 22 p. 100 de son titre ; la perte est à peu près la même avec les solutions de sels de quinine, de sulfate de strychnine, de sulfate d'atropine, de nitrate de pilocarpine, de chlorhydrate de narcéine.

La même fixation se produit avec le coton, qu'on emploie souvent pour remplacer le papier dans les filtrations.

Méthode générale d'analyse des caoutchoucs manufacturés. — M. CHÉNEAU (*Bull. de l'Assoc. des élèves de Frémy,* 1901, p. 227). — La gomme élastique ou caoutchouc est combinée à une certaine quantité de soufre pour empêcher les objets manufacturés de se déformer et d'adhérer aux objets voisins, tout en conservant une certaine élasticité ; on obtient ainsi les caoutchoucs *vulcanisés* et les *durcis*, ces derniers étant les plus riches en soufre combiné et les plus fermes. Outre la gomme et le soufre, plus ou moins combinés, et les matières colorantes (ocres, outremer, vermillon), les caoutchoucs manufacturés peuvent renfermer des substances étrangères, destinées à leur communiquer certaines propriétés correspondant à des emplois spéciaux, ou ajoutées dans le but d'en diminuer le prix, aux dépens, le plus souvent, de la qualité.

Les matières étrangères qu'on rencontre le plus souvent sont : la chaux, la craie, le plâtre, l'oxyde de zinc, le sulfate de

baryte, le talc, le kaolin, la litharge, le minium, le carbonate de plomb, les caoutchoucs régénérés, les *factices* ou huiles siccatives épaissies par une cuisson prolongée avec des oxydants ou par un traitement au chlorure de soufre, des petites quantités d'huiles insaponifiables (huiles minérales ou de résine) accompagnant certaines sortes de factices et la plupart des caoutchoucs régénérés ou ajoutés pour faciliter le malaxage. On ajoute plus rarement de l'amiante, du mica, de la fécule, des râpures de liège ou de cuir, des fibres, de la plombagine, de la poix. Les durcis peuvent, en plus, être mélangés d'asphalte, de résine, d'ozokérite.

Il est utile de soumettre les échantillons à divers essais physiques (traction, compression, solubilité) et, notamment, à l'action de la chaleur sèche à 135 degrés, puis de l'eau à 170 degrés, comme l'ont indiqué MM. Lobry de Bruyn et Von Leent (1) : les caoutchoucs de bonne qualité résistent à ces épreuves sans perdre trop sensiblement leurs qualités primitives ; les sortes inférieures, qui contiennent plus ou moins de résines naturelles, de factices et d'autres adultérants, perdent leur élasticité, deviennent cassantes ou poisseuses. Cette méthode est appliquée, paraît-il, dans la marine anglaise.

L'étude chimique des caoutchoucs manufacturés est assez complexe, étant donné le grand nombre de substances qui peuvent être ajoutées à la gomme et la composition plus ou moins mal définie de cette dernière et de certaines matières étrangères; l'analyse ne peut s'effectuer qu'avec une certaine approximation, les différents composants du mélange considéré étant souvent très difficiles à caractériser ou à séparer les uns des autres d'une façon absolue ou sans altération ; le chimiste doit interpréter ses résultats et ne pas se contenter des chiffres brutaux obtenus expérimentalement.

Nous avons cherché, dans la méthode générale suivante, à englober le plus grand nombre de produits étrangers ; elle peut, par suite, être simplifiée dans beaucoup de cas.

MARCHE GÉNÉRALE DE L'ANALYSE DES CAOUTCHOUCS MANUFACTURÉS :

I. *Vérification de l'homogénéité* { *Densité.* / *Cendres.* — Analyse qualitative des matières minérales. }

II. *Solubilité dans l'alcool* (matières résineuses et grasses).

III. *Dosage du soufre total et des matières minérales.*

IV. *Traitement à l'acide acétique dilué et sucré* (CaO, craie, ZnO, $PbCO^3$, minium, alcalis...).

(1) *Chemiker Zeitung*, 1894, p. 309.

A. *Détermination du soufre de l'outremer et des sulfures attaquables par l'acide acétique.*

B. *Traitement à* NaOH *alcoolique* (factices, matières résineuses, soufre libre ou combiné aux factices).

B′ *Traitement à l'acétone* (huiles insaponifiables, pétrolène).

B″ *Traitement à la nitrobenzine, à froid* (asphaltène).

B‴ *Traitement à l'éther de pétrole* (gomme non vulcanisée, paraffine).

a) *Dosage du soufre combiné à la gomme et aux matières minérales.*

b) *Traitement à la nitrobenzine, à chaud.*

Dosage du soufre combiné aux matières minérales.

Matières diverses minérales et organiques.

V. *Dosages divers* : Acide carbonique. — Mercure.

I. *Homogénéité.* — On vérifie l'homogénéité du produit en prélevant plusieurs échantillons, dont on détermine la densité et la teneur en cendres ; les résultats trouvés doivent concorder sensiblement.

Densité. — Suivant le volume des échantillons, on détermine la densité par la méthode hydrostatique au moyen d'un lest, par immersion dans l'alcool plus ou moins dilué, ou par la méthode du flacon, en ayant soin de porter à l'ébullition l'eau dans laquelle baigne le caoutchouc ou de laisser le flacon et son contenu pendant quelque temps sous une cloche à vide pour enlever les bulles d'air. On peut déterminer la densité sur un échantillon assez volumineux, puis sur des parties de ce même échantillon, parties réduites en petits fragments, afin de déceler la mauvaise répartition de la charge ou l'existence de poches d'air, de soufflures.

Certaines administrations exigent que la densité du produit soit comprise entre 0,919 et 0,956.

En dehors de l'homogénéité, sauf le cas d'une densité élevée dénotant une charge minérale, cette détermination ne présente pas grande valeur au point de vue de la qualité ou de l'addition de matières étrangères ; la détermination des cendres donnera des indications plus précises sur la présence de matières minérales, à moins d'être en présence de produits volatils à la calcination (vermillon) ; quant aux matières organiques, elles doivent être recherchées spécialement.

Cendres. Analyse qualitative des matières minérales. — On place un poids donné de caoutchouc dans un creuset de porcelaine assez vaste, de forme basse, à large ouverture et muni d'un couvercle ; on chauffe doucement en enflammant les gaz combustibles qui se dégagent ; après extinction de ces gaz, on achève l'incinération à l'air libre, à température aussi basse que possible, et l'on pèse le résidu. La détermination des cendres donne sensi-

blement, d'une façon rapide, la teneur en matières minérales des caoutchoucs peu cendreux ou chargés de talc, de kaolin, de silice, d'ocres; les résultats seraient erronés pour des échantillons renfermant des produits altérables par la calcination (cinabre, carbonate et oxydes de plomb, etc.).

Quand la densité ou la teneur en cendres est élevée, il faut procéder à l'analyse et au dosage des matières minérales.

Nous charbonnons simplement une prise d'essai et déterminons qualitativement les matières minérales dans le résidu, puis, comme nous l'indiquons plus loin, nous dosons en bloc les matières solubles dans l'acide acétique dilué et sucré, les matières insolubles et séparément le soufre combiné aux matières minérales, les bases, la silice, l'acide carbonique, etc.

II. *Solubilité dans l'alcool.* — On épuise un poids connu de caoutchouc par l'alcool froid, ou à chaud en filtrant après refroidissement ; on évapore l'alcool et l'on pèse l'extrait.

Tout échantillon donnant plus de 2 p. 100 d'extrait alcoolique peut être considéré comme renfermant une trop forte proportion de matières grasses ou résineuses et par suite additionné de résine, de poix, d'asphalte, d'huile de résine ou comme un caoutchouc de qualité inférieure ; cet essai préliminaire sera corroboré par les traitements à la soude alcoolique et à l'acétone.

III. *Dosage du soufre total et des matières minérales.* — Le procédé le plus pratique pour le dosage du soufre total (soufre libre et soufre combiné à la gomme, aux factices, aux matières minérates, ou renfermé dans l'asphalte), préconisé par le docteur Henriquès (1), consiste à projeter par petites portions 1 gr. environ de caoutchouc dans 20 cc. d'AzO^3H pur, en réglant le chauffage et l'addition de gomme de façon que l'attaque reste vive sans s'emballer. L'attaque terminée, on évapore à consistance sirupeuse ; on ajoute 10 cc. d'AzO^3H ; on évapore à nouveau, puis on ajoute un mélange en poudre fine de 5 parties de carbonate de soude et 3 parties de salpêtre; la masse, bien malaxée, est séchée au bain-marie et introduite dans un creuset de platine ; une petite quantité de mélange oxydant est employée pour nettoyer la capsule, puis versée sur le contenu du creuset ; il faut en tout environ 5 gr. de sels alcalins ; on couvre le creuset avec son couvercle ; on chauffe progressivement jusqu'à fusion complète ; on laisse refroidir ; on reprend par l'eau et on filtre ; la plupart des métaux lourds restent sur le filtre sous forme d'oxydes ou de carbonates ; le soufre passe dans la liqueur à l'état de sulfate alcalin, avec la silice et le chrome, le cas échéant. On peut ainsi doser, par les méthodes connues, les diverses bases, la silice, en même temps que le sulfate formé.

Nous nous sommes servi avec avantage de la bombe Malher

(1) *Zeitsch. für ang. Chemie*, 1899.

pour doser le soufre dans des caoutchoucs peu cendreux. Dans ce cas, on introduit 50 cc. environ d'eau dans la bombe ; on place 1 à 2 gr. de caoutchouc dans la coupelle de platine; on visse le couvercle de la bombe ; on remplit cette dernière d'oxygène à une pression de 5 à 10 atmosphères ; on ferme le robinet pointeau et l'on provoque l'inflammation du caoutchouc en faisant passer un courant électrique dans un fil fin de platine en contact avec la gomme ; on vérifie que la combustion a lieu en plaçant la main sur la bombe et en constatant le dégagement de chaleur; au bout de quelques minutes, on agite, afin que l'eau absorbe complètement l'acide sulfurique formé ; on ouvre la bombe ; on la vide dans un becher, on la rince à l'eau distillée en réunissant les liquides et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

IV. *Traitement à l'acide acétique dilué et sucré.* — Un poids connu de caoutchouc, réduit en petits fragments, est traité par une assez forte quantité d'acide acétique dilué et sucré (pour dissoudre le minium), en faisant bouillir pendant quelque temps ; la chaux, la craie, le carbonate de magnésie, l'oxyde de zinc, le carbonate de plomb, la litharge, le minium, les alcalis, la fécule se dissolvent ; si l'échantillon a été coloré par l'outremer, la nuance bleue est détruite ; une partie du soufre de l'outremer se dégage en composés sulfurés ; une partie reste en suspension dans le liquide et passe à la filtration ; le peu qui reste avec le caoutchouc est négligeable dans une analyse de ce genre. On décante par petites portions le liquide bouillant, sur filtre taré ; on fait bouillir le résidu à deux ou trois reprises avec de l'eau, qui est décantée de la même façon ; le résidu, passé sur le filtre, est lavé jusqu'à ce que le liquide filtre neutre ; on sèche à 105 degrés et l'on pèse ; la perte de poids de l'échantillon donne en bloc les matières solubles dans l'acide acétique. Au moyen d'une goutte de teinture d'iode, on recherche l'amidon soluble dans le liquide acide, lequel peut servir au dosage de la chaux, du plomb, du zinc, etc., qui se trouvaient très probablement à l'état d'oxydes ou de carbonates ; ce traitement permet donc de classer les matières minérales ajoutées.

A. *Détermination du soufre de l'outremer et des sulfures attaquables par l'acide acétique.* — Si le traitement à l'acide acétique provoque un dégagement de composés sulfurés, on dose le soufre sur une partie aliquote du résidu. Par différence avec le dosage du soufre total, on obtient sensiblement le soufre de l'outremer et des sulfures facilement attaquables.

B. *Traitement à la soude alcoolique.* — Le résidu obtenu en IV est mis en contact avec une solution alcoolique normale de soude (alcool à 95°) ; on chauffe à l'ébullition pendant deux ou trois heures au réfrigérant ascendant ; on chasse l'alcool par distillation ; on reprend par l'eau bouillante ; on décante sur filtre taré

et, par mesure de précaution, on traite à nouveau la gomme par la soude alcoolique pendant une heure ou deux ; on chasse l'alcool et l'on reprend à deux ou trois reprises par l'eau bouillante, en décantant chaque fois sur le filtre ; le résidu est lavé à l'eau, jusqu'à ce que le liquide ne présente plus de réaction acide. On sèche à 105 degrés et l'on pèse.

Par ce traitement on enlève les factices, les matières grasses saponifiables, le soufre libre, la poix, la résine et les substances résiniformes naturelles accompagnant le caoutchouc dans la gomme D'après Henriquès, qui a préconisé (1) un traitement à la soude alcoolique, les caoutchoucs purs perdent ainsi 0,9 à 3,5 p. 100, en moyenne 2,5 p. 100 ; d'après Terry (2) et Lobry de Bruyn (3), la perte de poids des gommes ainsi traitées serait très variable et pourrait s'élever, dans certains cas, jusqu'à 40 p. 100 (?). Les gommes les plus estimées donnant une faible perte de poids, on peut, sans considérer la partie soluble comme essentiellement formée de matières ajoutées frauduleusement, classer comme de qualité inférieure les échantillons perdant plus de 8 à 10 p. 100 par ce traitement.

B'. *Traitement à l'acétone.* — Le résidu B est traité pendant quelques minutes par l'acétone bouillante, dans une fiole reliée à un réfrigérant ascendant, après refroidissement, on filtre et on lave le résidu avec de l'acétone froide. Le liquide acétonique est distillé, et l'extrait est repris par l'éther ; on filtre ; on évapore l'éther ; on sèche et l'on pèse. On obtient ainsi les huiles insaponifiables, les huiles minérales ou de résine, mêlées d'asphaltène si l'échantillon renferme de l'asphalte

B'. *Traitement à la nitro-benzine à froid.* — La partie épuisée par l'acétone est mise en digestion pendant une heure environ avec de la nitro-benzine froide, à raison de 30 cc. pour 1 gr., d'après Henriquès ; on filtre et l'on exprime la gomme avec un agitateur ; on lave avec la nitro benzine froide ; puis on met la gomme dans de l'eau bouillante pendant quelques instants, afin de chasser les dernières traces de nitro-benzine ; on filtre en recevant le résidu sur le filtre ; on sèche et l'on pèse. Le restant de l'asphalte, asphalte naturel ou asphalte artificiel préparé avec des brais de goudron de houille, passe en solution dans la nitro-benzine avec un peu de gomme. Les caoutchoucs non vulcanisés perdent ainsi de 1 à 2 p. 100, les caoutchoucs vulcanisés 3 p. 100 en moyenne, jusqu'à 4 p. 100 ; pour les durcis, la perte est un peu plus faible.

B''. *Traitement à l'éther de pétrole.* — La gomme, débarrassée de l'asphalte, est mise à digérer dans l'éther de pétrole, le chloro-

(1) *Chemiker Zeitung*, 1894.
(2) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1889 et 1892.
(3) *Chemiker Zeitung*, 1894.

forme ou la benzine légère; le dissolvant enlève la paraffine et la gomme non vulcanisée, si cette dernière était en proportion notable, la nitrobenzine en ayant déjà dissous ; on filtre ; on évapore le dissolvant et l'on pèse l'extrait, ou bien l'on sèche et l'on pèse la partie insoluble.

a) *Dosage du soufre combiné à la gomme et aux matières minérales.* — Un nouveau dosage du soufre sur une partie aliquote du résidu obtenu en B‴ donne directement le soufre combiné au caoutchouc et aux matières minérales et, par différence avec le dosage précédent, le soufre libre et combiné aux factices ou contenu dans l'asphalte. (D'après Helm, les asphaltes renferment de 8 à 11 p. 100 de soufre combiné à la matière organique et de 0,36 à 0,40 p. 100 avec les bases.)

b). *Traitement à la nitrobenzine à chaud.* — Une partie aliquote du résidu obtenu en B‴ ou une nouvelle prise d'essai, traitée par l'acide acétique dilué et sucré, si l'échantillon renferme des substances solubles, est mise en digestion pendant une heure avec du chloroforme ; on ajoute de la nitrobenzine et l'on chauffe au réfrigérant acendant. D'après Carl Otto Weber (1), il faut 3 cc. de chloroforme et 50 cc. de nitrobenzine pour 3 gr. de gomme. Le chloroforme gonfle la gomme et abaisse le point d'ébullition de la nitrobenzine, qui, employée seule, agit trop énergiquement et attaque la molécule avec production de charbon. Au bout d'une heure environ d'ébullition, on laisse refroidir ; on dilue avec l'éther et l'on filtre ; on lave sur filtre à la benzine ; à l'éther et on sèche à 105 degrés et l'on pèse le résidu. Ce résidu contient les matières minérales insolubles dans l'acide acétique dilué (talc, kaolin, mica, sulfate de baryte, ocres, sulfures d'antimoine et de mercure, le sulfure et le sulfate de plomb ajoutés ou formés en petites quantités pendant la vulcanisation) et quelquefois de la plombagine et des matières organiques (fibres, râpures de liège ou de cuir). Il peut arriver, avec des caoutchoucs très chargés ou fortement vulcanisés, durcis, que la filtration se fasse mal ; dans ce cas, on opèrera sur diverses prises d'essais; les solutions éthérées seront décantées le mieux possible après repos, et, sur les divers résidus, on procèdera : à un examen microscopique pour caractériser les fibres ; à un dosage d'azote pour caractériser le cuir ; à une calcination après traitement à l'acide nitrique et évaporation pour doser en bloc les matières minérales insolubles, en tenant compte que le cinabre se volatilise et que les sulfures de plomb et d'antimoine sont transformés en $PbSO^4$ et Sb^2O^4 ; à un dosage du soufre combiné aux matières minérales, ce qui, par différence avec le dosage *a*), donnera le soufre combiné au caoutchouc.

Acide carbonique. — Les caoutchoucs renfermant souvent des

(1) *Zeitsch. für ang. Chemie*, 1899, et *Moniteur Quesneville*, novembre 1899.

carbonates dans leur charge, il est utile de doser l'acide carbonique. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on attaque à chaud, par HCl ou AzO^3H dilués, un poids connu de caoutchouc très finement divisé ; les produits de l'attaque passent dans des tubes à ponce au sulfate de cuivre et à ponce sulfurique, pour se débarrasser de l'hydrogène sulfuré et de la vapeur d'eau entraînée, puis dans des tubes à chaux potassée où se fixe l'acide carborique ; on détermine l'augmentation de poids de ces derniers tubes. Avec les caoutchoucs peu vulcanisés, l'attaque se fait quelquefois mal, la gomme s'opposant à l'action de l'acide sur les carbonates; dans ce cas, on épuise préalablement l'échantillon par le mélange de chloroforme et de nitrobenzine à chaud. Si le résidu est pulvérulent, exempt de gomme, on peut l'attaquer à froid par l'acide et doser l'acide carbonique volumétriquement, en remplaçant l'eau du calcimètre par une solution diluée de sulfate de cuivre.

Cinabre ou vermillon. — Le cinabre ou le vermillon se rencontre dans les caoutchoucs dentaires, dans des caoutchoucs durcis fins (stabilite) ; ils communiquent à ces caoutchoucs une nuance rouge vif. Quand la nuance fait supposer la présence du vermillon, on recherche et l'on dose le mercure par voie sèche sur le résidu du traitement à chaud par le chloroforme et la nitrobenzine. Les autres colorations rouges peuvent être obtenues avec des ocres, du minium, ou de préférence avec du sulfure d'antimoine.

Comme nous l'avons dit précédemment, la marche générale que nous venons d'exposer peut être simplifiée dans bien des cas, mais elle peut être complétée par des essais supplémentaires (examen de la solution alcoolique, distinction des huiles minérales et de résine, étude de la partie saponifiable), sur lesquels nous ne pouvons nous étendre plus longuement ici.

Dosage volumétrique des iodures en présence des bromures et des chlorures. — M. THOMAS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 20 mai 1902). — Lorsqu'on met une solution d'un sel thallique (le chlorure, par exemple) en présence d'un excès d'iodure de potassium, il se forme un précipité noir verdâtre, formé d'iodure thalleux et d'iode.

Si le sel thallique est en excès, il y a seulement mise en liberté d'iode. C'est sur cette réaction qu'est basé le procédé de dosage volumétrique des iodures que propose M. Thomas. L'iode mis en liberté est éliminé par simple ébullition de la liqueur ; lorsque tout l'iode est chassé, on titre la quantité de sel thallique non réduit. Pour pratiquer ce dosage, on additionne la solution d'un excès de solution d'hyposulfite de soude titrée, d'un excès d'une solution d'iodure de potassium exempt d'iodate et de 1 cc. d'em-

pois d'amidon ; on fait alors couler de la solution d'iode dans la liqueur, jusqu'à coloration bleue.

Ce procédé de dosage des iodures est exact et rapide ; il peut s'appliquer en présence des chlorures et des bromures ; lorsqu'il y a des bromures, on ne peut pas surchauffer les liqueurs dans le but d'éliminer l'iode mis en liberté ; dans ce cas, on l'entraîne par un courant d'air ; lorsque tout l'iode est chassé, la solution est incolore ou faiblement jaunâtre ; on laisse refroidir et l'on titre le sel thallique.

La cherté des sels de thallium ne saurait être considérée comme un argument contre l'emploi de ce procédé pour le dosage des iodures, attendu que l'iodure de thallium qui se précipite peut être transformé facilement en chlorure thallique ; il suffit, pour cela, de le traiter par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse ; après la transformation accomplie, on continue à chauffer, pour se débarrasser du chlore ; on étend la liqueur, et l'on a une solution de chlorure thallique directement utilisable. La perte en thallium est presque nulle.

Essai des lécithines. — MM. IMBERT et MERLE (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mai 1902). — On sait qu'il existe plusieurs sortes de lécithines (lécithine stéarique, lécithine palmitique, lécithine oléique et lécithine oléopalmitique) ; la teneur de ces lécithines en anhydride phosphorique varie de 8,79 à 9,45 p. 100, suivant leur poids moléculaire.

D'autre part, Gibson a démontré que les acides minéraux, à l'ébullition, dédoublent la lécithine en acide phosphorique, sel de choline et acides gras libres ; les alcalis la décomposent en glycérophosphate alcalin, choline et sel alcalin des acides gras.

C'est en se basant sur ces phénomènes que MM. Imbert et Merle sont parvenus à doser l'acide phosphorique d'une lécithine.

On sait que les acides monoalcoylphosphoriques, comme l'acide phosphorique lui-même, sont monobasiques à l'hélianthine et bibasiques à la phénolphtaléine.

Si donc, après saponification de la lécithine en milieu acide ou alcalin, on neutralise exactement les liqueurs à l'hélianthine par un alcali dans le cas de la solution acide, ou par un acide dans le cas de la solution alcaline, on peut, de la quantité de potasse ou de soude employée pour neutraliser à la phénolphtaléine, déduire la richesse de la liqueur en anhydride phosphorique, sachant que deux molécules d'alcali correspondent à une molécule d'acide phosphorique ou à deux molécules d'acide glycérophosphorique.

Cette méthode a été appliquée à une lécithine commerciale, dont on a pris un poids déterminé (0 gr. 50) et qu'on a placée dans un matras avec 50 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100 environ ; après une

heure d'ébullition, on a filtré pour séparer les acides gras, qu'on a lavés à plusieurs reprises à l'eau bouillante ; on a neutralisé à l'hélianthine par un alcali, et l'on a titré en présence de la phénolphtaléine avec une solution décinormale de potasse.

Si l'on veut décomposer la lécithine par un alcali, on en prend la même quantité que précédemment (0 gr. 50), qu'on traite par 50 cc. de solution de potasse à 2 p. 100 ; au bout d'une demi-heure, la décomposition est complète, ainsi que le démontre l'aspect limpide du liquide, qui ne contient pas, du reste, d'acide phosphorique ; l'addition de SO^4H^2 dilué détermine la précipitation des acides gras contenus dans la liqueur à l'état de sels potassiques ; à partir de ce moment, l'opération est conduite comme précédemment.

MM. Imbert et Merle ont contrôlé les résultats obtenus par eux, en brûlant, dans une capsule d'argent, un poids donné de lécithine en présence de la potasse et du nitrate de potasse ; l'acide phosphorique a été ensuite dosé par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et transformation en pyrophosphate de magnésie.

La méthode de MM. Imbert et Merle n'est applicable que si la lécithine ne contient pas de phosphates solubles dans l'eau ou solubles dans les acides à froid.

On peut encore vérifier la qualité d'une lécithine en calculant sa richesse en azote par les procédés ordinaires : le rapport du phosphore à l'azote, quelle que soit la nature de la lécithine, doit être voisin de $\frac{31}{14} = 2{,}21$.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du molybdène dans les aciers. — M. F. KOPP (*American chem. Soc.*, 1902, p. 186) — 0 gr. 5 de matière sont placés dans un creuset de platine d'une capacité de 100 cc. ; on ajoute 2 cc. de SO^4H^2 (D = 1.58) et 12 cc. d'eau ; on chauffe, et, lorsque la substance est dissoute, on évapore jusqu'à production de vapeurs sulfuriques ; on laisse refroidir ; on ajoute 30 gr. de bisulfate de potasse fondu, et l'on chauffe jusqu'à fusion, ce qui exige de 10 à 15 minutes, puis on laisse refroidir.

On place le creuset et son contenu dans une capsule avec 500 cc. d'eau chaude ; on fait bouillir afin de dissoudre la matière ; on retire le creuset et on le lave ; le liquide froid est additionné de 100 cc. d'ammoniaque (D = 0.90) ; on sépare le précipité, et, à une partie aliquote du liquide clair (si le volume total

était de 600 cc., par exemple, on prend 500 cc.), on ajoute 40 cc. de SO^4H^2 (D = 1,58) et un cylindre de zinc de 12 pouces de long sur 0,5 de diamètre ; après réduction, on acidule avec 10 cc. de SO^4H^2, et l'on titre au permanganate de potasse.

Si le métal renferme du tungstène, on en attaque 1 gr. par 25 cc. d'AzO^3H ; lorsque l'attaque est terminée, on ajoute 10 cc. d'HCl pour parfaire la solution ; on évapore à siccité ; on reprend par 15 cc. d'HCl, puis par 100 cc. d'eau ; on filtre ; on prend la moitié du liquide filtré, qu'on évapore et qu'on traite ensuite comme ci dessus.

Pour le ferromolybdène, on traite par 15 cc. d'AzO^3H ; après dissolution, on ajoute 2 cc. de SO^4H^2 ; on évapore à siccité, et l'on continue comme ci-dessus.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique libre ou combiné. — M. W. MULLER (*Die deutsche Zuckerind.*, n° 25, p. 985). — Le chlorhydrate de benzidine donne, avec SO^4H^2 libre ou avec les sulfates, un sel presque insoluble ; la solubilité du sulfate de benzidine dans l'eau distillée à 25 degrés est de 0.01 à 0.03, mais elle est considérablement diminuée et la précipitation peut être complète lorsqu'il y a un excès de SO^4H^2 ou de sel précipitant.

Les sels benzidiques des acides forts sont hydrolysés en solution aqueuse et l'on peut titrer l'acide avec la baryte ou la lessive de soude et la phénolphtaléine. W. Müller utilise ces deux propriétés pour titrer SO^4H^2 libre ou combiné.

Le réactif se prépare en dissolvant la benzidine commerciale dans HCl ; pour le purifier, on reprécipite le chlorydrate de benzidine par HCl concentré ; on dissout environ 30 gr. du produit purifié dans l'eau avec un peu d'HCl et l'on jauge à un litre ; on détermine le titre acide avec la baryte ou la soude ; ce titre ne change pas dans l'espace de deux mois.

Pour faire un dosage, on verse la prise d'essai dans un ballon jaugé de 250 cc., et l'on neutralise exactement avec la soude ; on ajoute un peu d'eau pour avoir environ 150 cc. et l'on chauffe au bain-marie; à la solution chaude, on ajoute le réactif benzidique ; il faut un excès de 20 à 30 p. 100 ; on chauffe encore pendant quelques minutes ; on laisse refroidir et l'on amène à 250 cc. ; le sulfate benzidique s'est précipité en cristaux fins, qu'on sépare aisément par filtration ; sur le liquide clair on retitre l'acidité ; la différence entre l'acidité introduite par le réactif benzidique et l'acidité restante correspond à SO^4H^2. Un équivalent de SO^4H^2 correspond à un équivalent de benzidine d'après la réaction $R^2SO^4 + C^{12}H^8 (AzH^2)^2 . 2 HCl = 2 RCl + C^{12}H^8 (AzH^2)^2 . H^2SO^4$.

La présence d'AzO^3H ou d'HCl dans la solution analysée n'a pas d'influence sur le dosage. E. S.

Solubilités dans l'eau. — MM. H. GREENISH et U. SMITH. — (*Pharmaceutical Journal*, 1902, p. 512, 532, 550).

Acide arsénieux cristallisé.	1/71 à 16 degrés 1.
— amorphe.	1/63.
Acide borique.	1/25 à 15 degrés 5.
— chromique.	1/0,59 à 16 degrés 5.
— citrique.	1/0,51 à 16 degrés 1.
— tartrique	1/0,71 à 15 degrés 5.
Alun d'ammoniaque . . .	1/9,95 à 15 degrés 2.
Alun de potasse.	1/9,70 à 15 degrés 2.
Chlorure de calcium à 2 H^2O.	1/0,82 à 15 degrés 5.
— anhydre.	1/1,41.
Sulfate de cuivre	1/2,79 à 16 degrés.
Citrate de lithium.	1/1,635 à 15 degrés 2.
Sulfate de magnésie	1/0,98 à 15 degrés 5.
Acétate de zinc à 2 H^2O . .	1/2.40 à 15 degrés 5.
— à 3 H^2O . .	1/2,11
Chlorure de zinc	1/0,344 à 15 degrés 5.
Sulfate de zinc	1/0,65 à 15 degrés 2.
Sulfophénate de zinc. . . .	1/2,7 à 15 degrés 5.

A. D.

Procédé de préparation facile du chlore. — M. GRAEBE (*Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.*, 1902, p. 43). — Lorsqu'on a besoin de préparer du chlore en petites quantités pour les recherches analytiques, M. Graebe préconise la réaction de HCl sur le permanganate de potasse.

Le permanganate est placé dans un ballon à distillation fractionnée, dont le tube latéral sert de tuyau de dégagement. A l'aide d'un entonnoir à robinet, adapté sur le col du ballon, on laisse couler goutte à goutte HCl concentré. Pour régulariser la pression, on doit étirer le tube de l'entonnoir en pointe et la recourber vers le haut. Au début, le dégagement de chlore se fait à froid, mais ensuite il faut chauffer légèrement. Pour obtenir le maximum de chlore, il faut un excès d'HCl, environ 10 molécules (au lieu de 8) pour 1 molécule de permanganate. Pour 10 gr. de permanganate, il convient d'employer 60 à 65 cc. d'HCl de densité 1,17, et l'on obtient 11 gr. 2 de chlore.

Réaction de la mannite. — M. WEFERS BETTINK (*Nederlands Tijdschrift voor Pharmacie*, 1901, p. 320). — On dissout 1 cc. de mannite dans 1 cc. de SO^4H^2 ; on ajoute, d'abord, 3 gouttes d'une solution de bichromate de potasse, puis de la soude ; on filtre et l'on ajoute 1 cc. de liqueur cupro-potassique ; on fait bouillir ; la mannite se transforme en son aldéhyde

correspondant, le d. mannose, et il y a réduction de la liqueur cupro-potassique.

Il faut commencer par s'assurer que la mannite ne contient ni saccharose ni aucune autre substance réductrice ; on caractérise le saccharose par la couleur brune qui se forme au contact de l'acide sulfurique concentré.

Recherche du formol. — MM. ARNOLD et MENTZEL (*Zeits. f. Unters. der Nahr. und. Genussmittel*, 1902, p. 353). — Lorsqu'on fait agir sur le formol du chlorhydrate de phénylhydrazine, en présence de traces d'un sel ferrique, il se produit une coloration rouge. Cette réaction est très sensible, si l'on opère en solution alcoolique et en présence d'une très petite quantité de SO^4H^2. Le formol, en solution alcoolique à 1/50000, donne encore une réaction nette. L'aldéhyde acétique donne la même réaction, quoique plus faiblement. L'aldéhyde benzoïque, le chloral, l'acétone ne donnent rien.

On opère de la manière suivante :

Viandes et saucisses. — On agite pendant une minute 5 gr. du produit haché avec 10 cc. d'alcool ; on filtre sur un filtre sec ; on ajoute au liquide filtré 0 gr. 03 de chlorhydrate de phénylhydrazine, 4 gouttes de perchlorure de fer et 10 gouttes de SO^4H^2 ; on peut retrouver ainsi 1/5000 de formol dans la viande.

Graisses. — On fait fondre la graisse dans l'alcool à une douce chaleur ; on laisse refroidir ; on filtre et l'on continue comme ci-dessus.

Lait. — On mélange volumes égaux de lait et d'alcool ; on filtre et l'on opère comme plus haut.

Bières. — Avec les bières claires, on peut faire la réaction directement. Avec les bières brunes, on peut faire la réaction sur la bière et l'on observe la couleur de l'écume, qui est rouge quand la bière renferme 1/10000 de formol.

Recherche de petites quantités d'eau dans l'alcool. — M. CRISMER (*Bulletin de l'Association belge des chimistes*, 1902, p. 14). — La température critique de dissolution à l'aide d'un pétrole permet de déceler les moindres traces d'eau, des centièmes p. 100, tandis que les réactifs chimiques, sulfate de cuivre, alcoolate de baryum, huile de paraffine, sont impuissants à déceler moins de 1/2 p. 100 d'eau.

L'auteur a constaté que la phénolphtaléine peut avantageusement remplacer les réactifs chimiques ordinairement employés. Il prend une trace de phénolphtaléine, une trace d'oxyde de baryum, 4 à 5 cc. de l'alcool à essayer. Si cet alcool contient de 0,8 à 1 p. 100 d'eau, il se produit rapidement une coloration pourpre ; pour 0,5 p. 100 d'eau, il faut attendre un jour. Au-

dessous de cette limite, la réaction ne se produit plus ou bien elle exige un temps très long.

Le fer, cause d'erreur dans le dosage des matières organiques de l'eau par le permanganate de potasse. — M. LAMBOTTE (*Journal de pharmacie d'Anvers* de juillet 1902). — M. Duyk a montré (1) que la présence de chlorures dans l'eau peut être une cause d'erreur dans le dosage des matières organiques par le permanganate de potasse. D'après M. Lambotte, il en est de même lorsque l'eau renferme du fer, ce qui n'est pas très rare, et, comme on fait souvent le dosage au sortir du puits ou de la source, le fer se trouve encore à l'état ferreux et une partie du permanganate employé contribue à suroxyder le fer.

Pour éviter cette cause d'erreur, M. Lambotte conseille de laisser reposer l'eau jusqu'à clarification et précipitation des sels ferreux à l'état ferrique et de ne doser les matières organiques qu'après cette précipitation.

On peut encore (et cela est préférable) doser à la fois les sels ferreux et les matières organiques ; d'autre part, on fait évaporer à siccité une certaine quantité d'eau ; on calcine le résidu, afin de détruire les matières organiques ; on ramène le fer à l'état de sel au minimum par les procédés classiques, et l'on dose ensuite le fer au minimum par le permanganate de potasse ; après les deux dosages effectués, on retranche le deuxième résultat du premier, pour obtenir le nombre correspondant aux matières organiques.

Moyen d'enlever le fer aux eaux potables. — M. OTTO HELM (*Pharmaceutische Weekblad*, 1902, p. 123). — Le procédé ordinairement employé pour enlever le fer aux eaux potables consiste à les laisser séjourner dans des bassins de décantation à grandes surfaces, dans lesquels le fer s'oxyde et se précipite. La méthode proposée par l'auteur consiste à précipiter l'oxyde de fer par l'oxyde de fer ; il dispose du minerai de fer dans des réservoirs ; ce minerai est concassé en morceaux de 4 à 20 millimètres de diamètre, et l'on place les plus gros morceaux au fond des réservoirs ; l'oxyde de fer se précipite sur le minerai, qu'on revivifie en le grillant à l'air avec l'oxyde qui le recouvre.

On peut remplacer le minerai de fer par du minerai de manganèse, mais l'opération est plus coûteuse.

Réaction du sperme, dite de Florence, due à la choline. — M. N. BOGARIUS (*Zeits. f. physiologische Chemie*, *XXXIV*, p. 339). — Nous avons signalé à nos lecteurs (année 1897,

(1) *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 121.

page 351) un moyen proposé par M. Florence pour caractériser les taches de sperme, moyen consistant à traiter ces taches par une solution d'iodure de potassium saturée d'iode ; au contact du sperme, il se forme de petits cristaux de couleur brun chocolat, présentant un éclat métallique vert foncé à la lumière solaire ; cette réaction est désignée sous le nom de *réaction de Florence* et les cristaux sont appelés *cristaux de Florence*.

M. Davydoff (*Comptes rendus du Congrès international de pharmacie de* 1900, p. 124) a obtenu la réaction de Florence avec les organes sexuels d'un grand nombre de végétaux et avec l'infusion de plusieurs plantes. Pour lui, la réaction est due à la choline, et, pour le prouver, il a préparé, avec les cristaux obtenus par lui, un chloroplatine contenant 31.3 p. 100 de platine, c'est-à-dire la quantité que renferme le chloroplatine de choline.

M. Bocarius s'est livré à des recherches ayant pour but de contrôler la valeur de cette assertion ; il a préparé, avec du sperme d'homme ou de taureau, ou avec de la matière cérébrale, un extrait aqueux qu'il a déféqué par l'acétate neutre de plomb ; il a filtré, et il a ajouté au filtratum quelques gouttes de réactif de Florence ; les cristaux qui se sont formés ont été traités par l'oxyde d'argent humide ; l'iode s'est transformé en iodure d'argent ; le liquide a été filtré, évaporé, repris par l'alcool et précipité par le chlorure de platine ; le chloroplatinate obtenu est constitué par du chloroplatine de choline, mêlé d'une très faible proportion de chloroplatine de potasse et d'ammoniaque. Le dosage du platine dans le chloroplatinate a confirmé l'opinion de M. Davydoff.

Réaction de Hay pour la recherche de la bile dans l'urine. — Nous avons signalé dans ce Recueil (1) un procédé imaginé par Haycraft pour la recherche des acides biliaires dans l'urine, procédé consistant à verser sur l'urine un peu de soufre sublimé ; le soufre tombe au fond du verre si l'urine renferme des acides biliaires, et il reste à la surface dans le cas contraire.

Le *British medical Journal* du 22 mars 1902 fait remarquer que le réactif en question est dû à Hay et non à Haycraft. Nous dirons donc désormais : *réaction de Hay*.

Dosage de l'acidité des vins. — M. RUNYAM (*Chem. News*, 1901, p. 64). — L'auteur préconise, pour le dosage de l'acidité totale des vins, l'emploi d'un indicateur composé d'un mélange de coralline et de vert malachite. Cet indicateur a été conseillé, en 1892, par Lachaux pour le dosage de l'acidité des jus de betterave colorés.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 71.

On dissout 3 gr. de coralline ou d'acide rosolique dans 150 cc. d'alcool à 90° neutralisé, et l'on ajoute 0 gr. 5 de vert malachite, préalablement dissous dans 50 cc. d'alcool à 90°. Ce réactif vire au vert en présence des acides et au pourpre en présence des alcalis.

L'auteur opère le dosage de l'acidité de la manière suivante : dans un vase, on verse 10 cc. de vin et 300 cc. d'eau distillée bouillie ; on porte à l'ébullition, afin de chasser CO^2 ; on laisse refroidir à 75 degrés ; on ajoute 10 gouttes de réactif, puis de la soude N/10 jusqu'à virage au pourpre ; on note le volume de soude employé ; on neutralise l'excès de soude en versant HCl N/10 jusqu'à virage au vert, et l'on retranche ce volume de celui de la soude ; on déduit l'acidité du chiffre ainsi obtenu.

Ce titrage donne, suivant l'auteur, des résultats constants et généralement inférieurs à ceux que donnent les procédés habituellement employés.

Dosage du saccharose dans les produits sucrés. — Méthodes officielles du ministère des finances hongrois. — (*Zeits. f. Zuckerindustrie in Böhmen*, Tome 26, N° 9, p. 547) — Nous allons résumer brièvement les instructions détaillées de la circulaire hongroise.

Dans le cas d'un produit soluble, le poids normal est dissous et amené au volume de 100 cc. ; on fait la polarisation directe et l'inversion. La substance analysée peut contenir du saccharose, du sucre inverti, du sucre de fécule ou de la dextrine. Lorsque la polarisation après inversion est égale ou inférieure à 28 p. 100 de la polarisation directe, on admet l'existence du sucre de fécule ou de la dextrine.

Un essai de la solution avec la liqueur de Fehling ou de Soldaïni renseigne sur la présence des sucres réducteurs (sucre inverti ou sucre de fécule). Si la polarisation inverse est inférieure à 28 p. 100 de la polarisation droite, et s'il n'y a pas de sucres réducteurs, c'est qu'il n'y a que de la dextrine ; mais s'il y a réduction, on ne peut trouver exactement la richesse réelle en saccharose.

Le saccharose total comprend, au sens fiscal, la somme du saccharose non modifié et du sucre inverti.

Pour déterminer le saccharose en présence du sucre inverti et du sucre de fécule, on détermine le pouvoir réducteur sur la solution intacte et sur la solution ayant subi le traitement par l'acide pour l'inversion ; la différence entre ces deux dosages correspond au sucre inverti provenant du saccharose pur.

Quand on opère sur des produits qui donnent, à la dissolution dans l'eau, un résidu insoluble plus ou moins important, on fait deux solutions avec le même poids, portées à des volumes différents ; on fait les polarisations des solutions et l'on a des données

suffisantes pour calculer le volume occupé par le résidu insoluble et, partant, le volume réel dans lequel la substance se trouve dissoute. Si l'on a dissous de manière à faire 250 et 500 cc. et que les polarisations soient a et b, le volume x de l'insoluble est donné par la formule $x = \frac{100\,(a2-b)}{a-b}$

Sur les solutions on fait les mêmes essais que dans le cas précédent.

Lorsqu'on examine des marmelades et des fruits confits ou enrobés, la teneur en sucre est diminuée de 5 p. 100, chiffre moyen adopté comme richesse initiale des fruits mis en œuvre.

Dans le lait condensé, il faut doser le saccharose en présence du lactose ; on fait un premier essai à la liqueur Fehling, qui donne le lactose ; puis on invertit la solution par l'acide citrique, qui invertit le saccharose, sans attaquer le lactose ; la différence entre les deux réductions donne le cuivre correspondant au saccharose.

Pour les savons, on traite la solution par le chlorure de baryum, et l'on admet que le volume du savon barytique formé avec 16 gr. 28 du savon occupe 10 cc.; on en tient compte pour le jaugeage.

E. S.

Détermination de la valeur boulangère des farines. — M. G. HAMANN (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 65), — L'auteur rappelle les travaux de Ritthausen et de Fleurent sur le gluten, sa composition et son importance au point de vue de la valeur boulangère des farines. Il examine ensuite les moyens physiques et chimiques qui ont été proposés pour apprécier cette valeur, ainsi que les méthodes pratiques d'essai. Parmi les procédés ayant pour base un essai de pétrissage, il n'y a que la méthode de Kreusler qui donne des résultats satisfaisants ; cette méthode consiste à faire un mélange de 25 gr. de farine avec 0 gr. 3 de sel, 0 gr. 6 de levure pressée et 12 cc. d'eau; on laisse la pâte fermenter pendant deux heures à 30 degrés, puis on la fait cuire dans un appareil spécial. Le volume de la farine cuite donne une mesure de sa valeur boulangère. Pour avoir des résultats concordants, il faut toujours employer une levure fraîche (n'ayant pas plus de trois jours). M. Hamann a constaté que les farines provenant d'une même culture ne donnent pas de résultats très différents selon les variétés des froments, tandis que les échantillons provenant de différentes cultures donnent des différences bien plus grandes. Il semble donc que la valeur boulangère des farines soit influencée plutôt par les conditions de la végétation que par la variété du blé.

Kreusler ne tient pas compte de la faculté d'absorption de la farine pour l'eau ; en employant, pour la confection de la pâte, la

quantité d'eau que la farine peut absorber, quantité qu'on détermine par un essai parallèle, l'auteur a constaté qu'on obtient des résultats plus nets sur les différences qui existent entre les valeurs boulangères de certaines farines.

Parmi les méthodes chimiques, il n'y a que celle de M. Fleurent qui peut donner des résultats utiles, mais son exécution est délicate et le procédé est sujet à des causes d'erreur. L'auteur a cherché un procédé qui, basé sur les mêmes principes, permette d'obtenir plus aisément des résultats aussi concluants. On prépare une solution à 1 p. 100 d'acide acétique dans l'alcool à 70°, ainsi qu'une solution de chlorure de baryum au 1/5 et de sulfate de soude au 1/6. 20 gr. de farine sont délayés dans l'alcool acétique et transvasés dans un ballon jaugé de 250 cc.; le volume doit être d'environ 200 cc.; on fait digérer pendant 40 minutes au bain-marie à 60 degrés ; après refroidissement, on ajoute 10 cc. de solution de chlorure de baryum et 10 cc. de solution de sulfate de soude ; on complète le volume avec de l'alcool à 93° et l'on agite ; comme il se produit une contraction, on complète à nouveau le volume et l'on filtre ; après un repos d'une demi-heure, le liquide peut être filtré, grâce à l'action clarifiante du sulfate de baryte ; dans 100 cc. de liquide, on dose l'azote, qu'on calcule p. 100 de l'azote total de la farine.

Les résultats de la méthode de Fleurent et du nouveau procédé varient toujours dans le même sens et conduisent aux mêmes conclusions. E. S.

Teneur du lait en beurre. — M. F. SCHAFFER (*Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie*, 1902, p. 138). — D'après les analyses et les recherches de l'auteur, portant sur un ensemble de plus de 100.000 dosages, il n'a jamais rencontré de lait de vache contenant moins de 3 p. 100 de beurre. Les prescriptions du livre suisse des matières alimentaires, disant qu'un lait frais doit tenir au moins 30 gr. de beurre au litre, sont donc parfaitement justifiées.

C. F.

L'eau oxygénée pour différencier le lait cru et le lait bouilli. — MM. DU ROI, KOEHLER et UTZ (*Chemisches Centralblatt*, 1902, p. 536 et 889). — MM. du Roi et Kœhler ont proposé de différencier le lait cru et le lait bouilli en prenant un certain volume de lait, en y ajoutant 2 p. 100 d'eau oxygénée à 1 p. 100 et une petite quantité d'empois d'amidon très clair, contenant 2 à 3 p. 100 d'iodure de potassium. Avec le lait cru, il se produit une coloration bleue, que n'empêchent pas les antiseptiques qu'on ajoute quelquefois au lait (aldéhyde formique, bichromate de potasse).

Utz a essayé ce procédé et il recommande d'employer l'eau

oxygénée à 0,1 p. 100, attendu que l'eau oxygénée à 1 p. 100 seule peut donner la coloration bleue. D'après Utz, si, avec l'eau oxygénée à 1 p. 100, on obtient la coloration en moins de cinq minutes, on doit encore la diluer.

BIBLIOGRAPHIE

L'industrie des résines, par Ed. Rabaté, 1 vol. de 180 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). — Prix : 2 fr. 50. — Les résines ont été l'objet de nombreux travaux industriels et scientifiques et elles sont cependant encore peu connues.

L'ouvrage original le plus récent sur l'industrie des résines remonte à une quarantaine d'années (Traité de M. Domart, 1865). Depuis cette époque, des progrès importants ont été réalisés et le livre de M. Rabaté précise l'état actuel des diverses questions qui intéressent les producteurs, les fabricants et les acheteurs de produits résineux. Ce nouveau livre n'est pas seulement un aide-mémoire, comme l'indique le titre de la collection dont il fait partie ; c'est encore l'étude technique et pratique la plus complète que nous possédions sur les matières résineuses. Les applications industrielles des sciences pures (botanique, chimie, mécanique) sont mises en lumière ; la construction et le fonctionnement des appareils sont étudiés avec détails ; de nombreuses figures accompagnent le texte et rendent les démonstrations très claires ; enfin, certains chapitres sont tout à fait inédits. Au surplus, la Société d'encouragement pour l'industrie nationale a décerné à M. Rabaté le prix Parmentier (1.000 francs) pour ses recherches sur l'industrie des résines.

Les chimistes qui sont chargés d'effectuer des analyses de produits résineux consulteront avec fruit les chapitres bien documentés que l'auteur consacre à l'analyse des gemmes et à celle des essences.

Travaux du laboratoire de recherches de G. Jacquemin, à Malzeville. — 1 brochure de 48 pages. — L'auteur a résumé dans cette brochure quelques-unes de ses recherches sur la fermentation (fermentation rationnelle en distillerie, fermentation des mélasses, fabrication du rhum, de la bière, etc.)

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Nécrologie. — Nous avons le regret d'annoncer le décès d'un de nos collaborateurs, dont les travaux concernant plus spécialement la chimie végétale étaient très appréciés du monde scientifique, M. Petermann, directeur de l'Institut chimique et bactériologique de l'Etat belge, à Gembloux.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne, L. BARNÉOUD & Cie,

TRAVAUX ORIGINAUX

Estimation de la quantité de caséine précipitée par la présure,

Par M. L. Lindet, professeur à l'Institut national agronomique.

Le seul procédé que les fabricants de fromage aient à leur disposition pour juger de la valeur des laits qui leur sont fournis repose sur le dosage rapide de la matière grasse. Ce procédé est évidemment insuffisant, puisque le caillé qu'ils se proposent d'obtenir renferme, à côté du beurre, la majeure partie de la caséine contenue dans le lait.

Nous ne connaissons pas de procédé rapide pour le dosage de la caséine; ce procédé, s'il existait, ne rendrait, d'ailleurs, pas grand service, car la précipitation de la caséine n'est jamais complète; ce qu'il importe au fromager de connaître, c'est la quantité de caséine pour 100 de lait que sa présure, prise en quantité déterminée, peut coaguler dans les conditions de température, d'acidité et de teneur en sels du lait, qui sont les conditions ordinaires de son travail de fromagerie.

Cette quantité de caséine est évidemment fonction de la différence qui existe entre la densité d'un lait, s'il était écrémé, et la densité du petit lait qui s'égoutterait après le caillage de celui-ci. Le coagulum qu'on détermine, en effet, dans un lait écrémé ne renferme que de la caséine et une petite quantité de sels dont le poids, d'après un certain nombre d'expériences que j'ai faites, ne s'élève pas à plus de 0,02 à 0,3 p. 100 du lait.

Au lieu d'écrémer le lait sur lequel on veut faire cette expérience, on peut se contenter de prendre la densité du lait en nature, et, connaissant sa teneur en beurre, de ramener par le calcul cette densité à ce qu'elle serait, si le lait était privé de matière grasse. Le dosage du beurre, indispensable d'ailleurs pour le fromager, s'exécute par une méthode rapide (procédé Babcok-Gerber à l'acide sulfurique, procédé Lindet à la résorcine).

J'ai déterminé la densité que le beurre présente à l'état solide dans le lait à 15 degrés. Cette densité est de 940, la densité de l'eau étant 1000; elle concorde avec celles dont Königs a publié les valeurs, pour les températures variant de 100 à 35 degrés, températures auxquelles le beurre est liquide.

Il est évident que, si nous appelons D la densité du lait comptée en grammes par litre, D' la densité du lait supposé écrémé,

a le pourcentage du beurre en cc. (1), on peut poser l'équation suivante:

$$100\ D = a \times 940 + (100 - a)\ D'$$

$$\text{d'où } D' = \frac{100\ D - a \times 940}{100 - a}$$

J'ai dressé une table qui permet de connaître *D'* en fonction de *D* et de *a* pour les densités comprises entre 1029 et 1035 et pour des teneurs en beurre de 3 à 4,5 p. 100. En jetant les yeux sur ce tableau, il est facile de se rendre compte, d'une part, que le poids du litre augmente ou diminue de 0 gr. 1 pour une augmentation ou une diminution de 0,1 p. 100 dans la teneur en beurre; d'autre part, que, pour chaque teneur en beurre, l'écart des densités *D'* reste sensiblement le même que celui qui existe entre les densités *D*, en sorte que, si l'on prend la densité d'un lait à 0 gr. 1 près, si on a, par exemple, 1031,6, on n'a qu'à augmenter de 0,6 la densité *D'*, qui, pour une teneur en beurre déterminée, correspond en 1031.

Cette première densité étant acquise, on prend soin de déterminer la seconde. Pour cela, on caille environ 500 cc. de lait entier dans les conditions ordinaires du travail, c'est-à-dire à une température donnée, avec une quantité calculée de présure, et l'on attend l'emprésurage complet, ce qui demande environ deux heures. Au bout de ce temps, on passe sur un filtre de papier, et l'on prend la densité *d* du petit lait.

C'est en employant la méthode dite du flacon que l'on peut déterminer ces densités avec le plus d'exactitude. On ne saurait cependant recommander cette méthode dans la pratique ordinaire de la fromagerie, et il convient alors de faire usage d'un densimètre gradué de 1025 à 1035, dont la graduation ait, au moins, un millimètre pour un écart de 0 gr. 2. Bien entendu, on devra réchauffer ou refroidir le lait et le petit lait à une température aussi voisine que possible de 15 degrés, et, si les circonstances ne s'y prêtent pas, on devra faire usage des tables de correction publiées par Bouchardat et Quévenne.

Dans les limites où l'on se trouve ordinairement placé, les tables permettent de constater qu'il faut augmenter ou diminuer de 0 gr. 2 le résultat donné par l'expérience, lorsque la température s'élève ou s'abaisse de 1 degré au-dessus ou au-dessous de 15 degrés.

Il ne reste plus qu'à estimer à quelle quantité de caséine coagulée correspond la différence constatée entre les densités *D* et *D'*. J'ai dosé, sur six laits de provenance différente, la caséine

(1) Si le dosage a été fait en poids, ce qui est le cas ordinaire, on convertit la quantité trouvée en cc. en la divisant par 0,94.

précipitée par la présure, en ayant soin de déterminer, par la méthode du flacon, c'est-à-dire avec la plus grande exactitude possible, la densité des liquides avant et après l'emprésurage. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	1 (1)	2	3	4	5	6
Beurre p. 100. . .	0,20	2,8	3,8	2,9	3,4	4,0
Densité du lait entier	1036,3	1031,5	1033,6	1032,5	1033,1	1033,0
Densité du lait supposé écrémé. . .	1036,5	1034,1	1037,3	1034,2	1036,3	1036,8
Densité du petit lait.	1028,1	1026,7	1028,6	1027,3	1029,1	1029
Différence	8,4	7,4	8,7	6,9	7,2	7,8
Caséine caillée par litre.	29,7	24,5	28,9	24,0	25,5	28,9
Caséine caillée par degré du densimètre	3,53	3,31	3,32	3,47	3,54	3,70

Ces chiffres permettent de conclure qu'à un abaissement de densité de 1 degré, soit 1 gr. du densimètre, correspond la précipitation d'une quantité de caséine qui représente en moyenne 3 gr. 5 par litre.

Il suffira donc de multiplier par 3 gr. 5 la différence de densité entre le lait supposé écrémé et le petit lait pour connaître la quantité de caséine qu'un litre de lait peut abandonner sous l'action de la présure.

Connaissant la teneur du lait en beurre, la quantité de caséine précipitable, l'hydratation moyenne de ses produits, le fromager pourra supputer la quantité de fromage que lui donnera un lait déterminé,

Tableau donnant la densité du lait supposé écrémé D′ *en fonction de la densité du lait entier* D *et de la teneur en beurre a :*

Teneur en beurre en cc.	Densités D						
—	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035
3,0	1031,7	1032,8	1033,8	1034,8	1035,8	1036,9	1037,9
3,1	1031,8	1032.9	1033,9	1034,9	1035,9	1037,0	1038,0
3,2	1031,9	1033,0	1034,0	1035,0	1036,0	1037,1	1038,1
3,3	1032,0	1033,1	1034,1	1035,1	1036,1	1037,2	1038,2
3,4	1032,1	1033,2	1034,2	1035,2	1036,2	1037,3	1038,3
3,5	1032,2	1033,3	1034,3	1035,3	1036,3	1037,4	1038,4
3,6	1032,3	1033,4	1034.4	1035,4	1036,4	1037,5	1038,5
3,7	1032,4	1033,5	1034,5	1035,5	1036,5	1037,6	1038,6
3,8	1032,5	1033,6	1034,6	1035,6	1036,6	1037,7	1038,7
3,9	1032,6	1033,7	1034,7	1035,7	1036,7	1037,8	1038,8
4,0	1032,7	1033,8	1034,8	1035,8	1036,8	1037,9	1038,9
4,1	1032,8	1033,9	1034,9	1035,9	1036,9	1038,0	1039,0
4,2	1032,9	1034,0	1035,0	1036,0	1037,0	1038,1	1039,1
4,3	1033,0	1034,1	1035,1	1036,1	1037,1	1038,2	1039,2
4,4	1033,1	1034,2	1035,2	1036,2	1037,2	1038,3	1039,3
4,5	1033,2	1034,3	1035,3	1036,3	1037,3	1038,4	1039,4

(1) Ce lait avait été préalablement passé par moi à l'écrémeuse.

Recherche et dosage rapides de l'acide sulfureux dans les vins,

par M. L. Mathieu.

Nous avons précédemment publié, en collaboration avec M. Billon (1), un procédé de dosage de l'acide sulfureux libre et combiné dans les vins.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'indiquer un procédé permettant de rechercher et de doser rapidement l'acide sulfureux dans les vins. Ce procédé, qui donne des résultats suffisamment approximatifs et qui ne demande que quelques minutes, n'exige qu'un matériel insignifiant et utilise les appareils qui sont couramment employés pour l'analyse rapide des vins. Il est bien entendu que ce procédé, convenable comme renseignement, serait insuffisant pour des expertises.

On peut avoir à résoudre les deux problèmes suivants :

1° Rechercher si un vin contient de l'acide sulfureux ;

2° Déterminer si la dose d'acide sulfureux, soit total, soit libre, est supérieure ou inférieure à une limite donnée.

Nous avons pris comme exemple, dans ce qui va suivre, les limites de 30 milligrammes pour l'acide sulfureux libre et de 200 milligrammes pour l'acide sulfureux combiné.

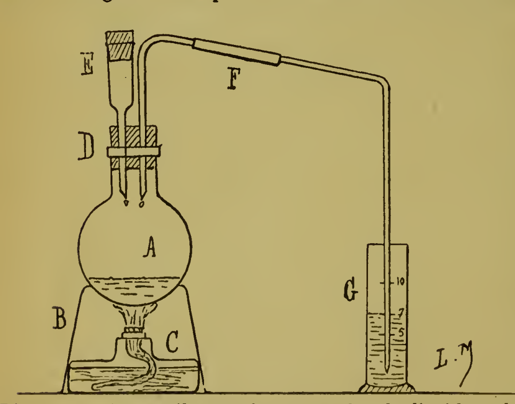


Fig. 1. — Appareil pour la recherche de l'acide sulfureux. — A. Ballon de 60 cc à col large et court. — B, Support. — C, Lampe à alcool. — D, Bouchon de caoutchouc à 2 trous. — E, Tube à entonnoir fermé par un bouchon de caoutchouc. — F, Tube abducteur effilé à son extrémité. — G, Eprouvette graduée.

Recherche qualitative de l'acide sulfureux. — On pourra se servir soit d'un petit alambic Salleron, soit d'un petit ballon A de 60 cc. à col court (fig. 1), fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube abducteur F, effilé à l'extrémité, deux fois recourbé à angle droit, ce tube abducteur se rendant dans un tube à essai ou une éprouvette G, contenant 5 cc. d'eau additionnée de 2 cc. environ d'une solution d'iode

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 252.

renfermant 2 gr. 54 par litre, dissous au moyen de 3 gr. 5 d'iodure de potassium.

On introduit, d'abord, un fragment de marbre d'environ 1 gr., 1 cc. d'acide chlorhydrique ordinaire, puis 10 cc. du vin à essayer ; on chauffe, de manière à recueillir 2 à 3 cc. de distillatum, puis au mélange limpide (on filtre s'il est trouble) on ajoute 1 cc. de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100 ; si cette addition donne un trouble, c'est que le vin contient de l'acide sulfureux ; si, au contraire, le mélange reste limpide, on peut être sûr de l'absence de cet acide ; il ne faut pas se fier à la décoloration de la solution iodée, qui peut être due à certains éléments du distillatum.

Dose limite d'acide sulfureux total. — La méthode de Wartha, légèrement modifiée, donnant toujours des chiffres un peu trop élevés, pourra être appliquée pour reconnaître sûrement les échantillons inférieurs à une limite donnée. Elle s'applique indistinctement à tous les vins, blancs ou rouges.

L'appareil est encore l'alambic Salleron, avec une adaptation identique à celle que nous avons indiquée pour doser rapidement l'acidité volatile (fig. 2) (1), mais on peut employer tout dispositif analogue. Il se compose d'un ballon de 60 cc., à col court, relié à un réfrigérant dont le tube abducteur est terminé par un tube à boule et effilé se rendant dans une petite éprouvette portant deux traits de jauge ; le trait inférieur correspond au volume de liqueur iodée nécessaire pour oxyder la teneur limite maxima contenue dans 10 cc. de vin, soit 3 cc. 1 pour 200 milligrammes avec la solution N/50 ; le trait supérieur est à 10 cc.

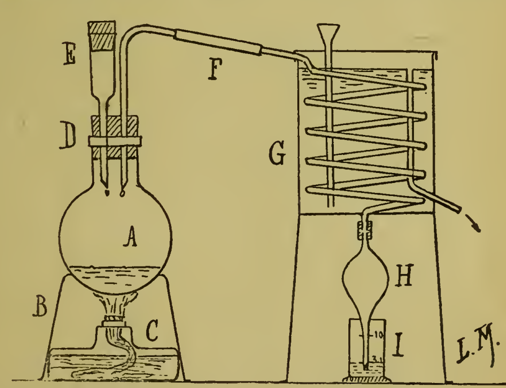


Fig. 2. — Appareil pour le dosage de l'acide sulfureux total. — A, Ballon de 60 cc. à col large et court. — B, Support. — C, lampe à alcool. — D, Bouchon à 2 trous. — E, Tube à entonnoir. — F, Tube abducteur. — G, réfrigérant de l'alambic Salleron. — H, Tube effilé à boule. — I, Éprouvette graduée.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 45.

On introduit dans le ballon un morceau de marbre de 1 gr. environ, 1 cc. de HCl, puis 10 cc. de vin ; on chauffe, et, en quatre ou cinq minutes au plus, l'opération est terminée. On peut ajouter à l'eau iodée une goutte d'empois d'amidon ; si la liqueur iodée n'est pas décolorée, c'est que le vin contient moins de 200 milligrammes d'acide sulfureux total ; si la décoloration a lieu, c'est que le vin en contient plus de 200 milligrammes.

On peut, par ce procédé, en opérant convenablement, distinguer facilement des vins contenant 10 milligrammes d'acide sulfureux en plus ou en moins de la limite, et l'opération ne dure que quatre à cinq minutes.

Dose limite d'acide sulfureux libre. — Vins blancs. — On peut se servir du dosage direct avec la solution d'iode, par la méthode de Bunsen, en ajoutant à 100 cc. de vin 2 gouttes d'empois d'amidon, obtenu en portant à l'ébullition 1 gr. d'amidon dans 100 cc. d'eau, et versant, pour la limite de 30 milligrammes, 4 cc. 6 de liqueur iodée, à l'aide d'une burette graduée. Si la teinte bleue persiste, c'est que le vin contient moins de 30 milligrammes d'acide sulfureux libre ; si elle disparaît, c'est que, très probablement, le vin contient plus de 30 milligrammes d'acide sulfureux libre.

Vins blancs et vins rouges. — Le procédé suivant est applicable à tous les vins et permet de distinguer facilement les vins contenant 5 à 10 milligrammes de plus ou de moins que les limites. A 50 cc. de vin, placés dans une fiole à l'émeri contenant 60 cc., on ajoute, pour la limite de 30 milligrammes, 2 cc. 3 de liqueur d'iode N/50 et quelques gouttes d'HCl, puis 2 cc. de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100, et l'on complète avec de l'eau bouillie ; on agite, on filtre à l'aide d'un filtre en fort papier exempt de sulfates et légèrement mouillé ; on recueille le filtratum dans un tube à essai bien propre.

La solution d'iode a oxydé au plus 1 milligr. 5 d'acide sulfureux libre ; par suite, si l'on ajoute au filtratum quelques gouttes d'iode, il se forme un précipité de sulfate de baryte dans le cas où le vin contient plus de 30 milligrammes d'acide sulfureux libre ; le filtratum reste limpide dans le cas contraire.

Remarque I. — Les vins contenant plus de 30 milligrammes d'acide sulfureux libre louchissent souvent sous le filtre par suite de l'oxydation qui se produit pendant la filtration et avant toute addition d'iode.

Remarque II. — Les vins contenant moins de 30 milligrammes d'acide sulfureux libre, mais contenant de l'acide sulfureux combiné, louchissent à la longue ; mais il faut au moins une heure

pour observer un trouble net. On peut, d'ailleurs, éviter cette oxydation de l'acide sulfureux combiné par une addition d'arsénite de soude.

Remarque III. — Le trouble doit s'observer dans une chambre obscure, en plaçant le tube entre l'œil et une source de lumière ; on le saisit mieux encore par comparaison avec un tube de vin limpide.

Remarque IV. — Le même procédé pourrait, en exécutant des additions de liqueur iodée correspondant à 5, 10, 15, 20, 25, 30 milligrammes d'acide sulfureux, permettre de déterminer approximativement la dose exacte.

Analyse rapide des savons,

Par M. F. Telle, chimiste au Laboratoire municipal de Reims.

Nous nous sommes proposé de doser rapidement les éléments principaux des savons : les acides gras, l'alcali total et l'alcali libre. Nous avons réussi en opérant comme suit :

La matière étant rendue homogène, on en prélève 2 gr., qu'on dissout dans environ 50 à 60 cc. d'eau chaude ; cette solution est transvasée, avec les eaux de lavage, dans une boule à décantation d'une contenance d'environ 150 cc. et qui peut être fermée avec un bon bouchon de liège, dont la partie inférieure est taillée en biseau. Lorsque la solution de savon est totalement refroidie, on introduit dans la boule 10 cc., exactement mesurés, de solution normale d'acide chlorhydrique ; le liquide se trouble par suite de la séparation des acides gras ; on ajoute de 20 à 25 cc d'éther ordinaire, et l'on agite de façon à dissoudre entièrement les acides gras dans l'éther.

Cela fait, on laisse reposer, pour permettre à l'éther chargé d'acides gras de gagner la partie supérieure du liquide ; lorsque ce résultat est obtenu, on décante, avec précaution, le liquide acide sous-jacent, en le recevant dans un vase à saturation et en ayant soin que la solution éthérée n'arrive pas jusque dans la voie du robinet ; on rince avec 2 ou 3 cc. d'eau, qu'on fait couler le long des parois et en inclinant la boule de façon à ne pas émulsionner la couche éthérée ; cette eau de lavage est décantée dans le vase à saturation. qui renferme la portion principale, et cette opération est renouvelée tant que l'eau qui s'écoule est acide au papier de tournesol ; on enlève l'eau qui se trouve dans la pointe de la boule, au-dessous du robinet, avec un toron de papier filtre, et l'on fait alors écouler la solution éthérée des acides gras dans une capsule de verre tarée ; on lave à 4 ou 5

reprises avec 2 cc. d'éther, qu'on fait aussi écouler le long des parois, et tous ces rinçages sont déversés dans la capsule tarée ; on laisse évaporer l'éther et l'on sèche à l'étuve à 95 degrés, jusqu'à ce que la perte de poids, entre deux pesées consécutives, soit inférieure à 5 milligr. ; on a ainsi les acides gras de 2 gr. de savon.

Comme on peut le voir, ce mode opératoire est exactement semblable à celui qu'on emploie pour doser le beurre dans le lait par le procédé Adam.

La solution aqueuse, séparée du liquide éthéré, sert à doser l'alcali total. Pour cela, on y ajoute, avec une burette graduée, de la solution normale de soude jusqu'à saturation, en se servant de la phtaléine du phénol comme indicateur. Soit N le nombre de centimètres cubes de soude employé :

$$(10 - N) \times 0,031 \times 50 = (10 - N) \times 1,55 = Na^2O \text{ p. 100 de savon.}$$

et, pour les savons de potasse :

$$(10 - N) \times 0,0471 \times 50 = (10 - N) \times 2,355 = K^2O \text{ p. 100 de savon.}$$

Pour doser l'alcali libre (nous entendons par ce mot l'alcali non combiné aux acides gras, qui se trouve en majeure partie à l'état de carbonate, avec une petite quantité d'alcali caustique), nous employons, avec quelques modifications, un procédé indiqué par M. R. E. Divine (1), qui repose sur l'emploi d'une solution alcoolique titrée d'acide gras destinée à saturer l'alcali libre, l'excès d'acide gras étant dosé après l'opération. Ce procédé est bien supérieur à celui qui consiste à séparer le savon réel par une solution saturée de sel marin.

Nous employons une solution alcoolique *approximativement* déci-normale d'acide oléique et renfermant, par conséquent, 28 gr. 20 d'acide oléique supposé pur par litre ainsi qu'une solution *aqueuse* déci-normale de soude (2).

On prépare 2 vases d'Erlenmeyer de 300 cc. Dans le premier vase, on met :

20 cc. de la solution $\frac{N}{10}$ d'acide oléique,

50 cc. d'alcool à 90°.

Dans le second vase :

2 gr. du savon à essayer ;

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 388.

(2) La solution $\frac{N}{10}$ de soude qui se trouve dans tous les laboratoires remplace avantageusement la solution alcoolique, et par conséquent instable, indiquée par M. Divine.

20 cc. de solution $\frac{N}{10}$ d'acide oléique ;

50 cc. d'alcool à 90°.

Ce dernier vase est réuni à un refrigérant à reflux et chauffé pendant une demi-heure à l'ébullition au bain-marie.

Après l'opération, le contenu de chaque vase est titré par la solution de soude $\frac{N}{10}$, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur.

Une partie de l'acide oléique du vase n° 2 ayant été saturée par les alcalis libres du savon, la différence entre le nombre de centimètres cubes de soude nécessaire pour la saturation dans chaque ballon représente la proportion d'alcali libre. Soient N_1 et N_2 ces nombres, on aura :

$(N_1 - N_2) \times 0{,}155 = Na^2O$ libre p. 100 de savon
$(N_1 - N_2) \times 0{,}233 = K^2O$ libre p. 100 de savon
$(N_1 - N_2) \times 0{,}265 = CO^3Na^2$ libre p. 100 de savon
$(N_1 - N_2) \times 0{,}345 = CO^3K^2$ libre p. 100 de savon

suivant qu'on calculera en alcali anhydre ou en carbonate.

Le reproche que pourrait encourir notre méthode consiste en ce que le poids assez faible sur lequel on opère ne permet pas d'avoir un échantillon moyen ; pour obvier à cet inconvénient, nous opérons sur un mélange ainsi obtenu :

Pour un savon sec, une tranche, prélevée au milieu du pain de savon, est râpée entièrement, et, sur le produit bien mélangé, on fait les prises d'essais. Pour un savon très aqueux, ne se prêtant pas au râpage, on découpe la tranche en petits morceaux, et le tout est trituré et pétri dans un mortier, de façon à avoir une masse homogène. Les savons de potasse sont aussi mélangés au mortier.

Voici quelques résultats obtenus, comparativement avec la méthode ordinaire (décomposition de 10 gr. de savon, lavage et séchage des acides gras mélangés de 10 gr. de paraffine ; alcalis sur les cendres du savon). Les alcalis libres ne sont dosés que par la méthode que nous avons décrite.

		Méthode ordinaire	Nouvelle méthode
Savon n° 1	Acides gras p. 100	58,63	59,15
	Alcali total, Na^2O p. 100	6,82	6,82
	Alcali libre, CO^3Na^2 p. 100	0,185	»
Savon n° 2	Acides gras p. 100	60,83	60,60
	Alcali total, Na^2O p. 100	7,50	7,44
	Alcali libre, CO^3Na^2	1,11	»
Savon n° 3	Acides gras p. 100	57,25	58,15
	Alcali total, Na^2O p. 100	6,57	6,51
	Alcali libre, CO^3Na^2	0,30	»

On remarquera que, pour deux des savons analysés, notre méthode donne un chiffre d'acides gras plus élevé que la méthode ordinaire ; doit-on attribuer cette différence aux pertes inévitables qu'on fait, dans la première méthode, en recueillant plus de 15 gr. de mélange d'acides gras et de paraffine, ou à la présence, que nous avons constatée dans nos acides gras, d'une petite quantité d'acides solubles dans l'eau, mais que ce dissolvant abandonne à l'éther ? Dans ce dernier cas, étant donné que le dosage des acides gras sert à apprécier la quantité de corps gras neutre saponifié, cette petite quantité d'acides solubles ne serait-elle pas, avec raison, comptée avec les acides gras insolubles, puisque les uns comme les autres proviennent de la matière première ?

Quoi qu'il en soit, l'analyse d'un savon, telle que nous venons de l'indiquer, ne demande que quelques heures, et plusieurs analyses peuvent être menées de front sans demander beaucoup plus de temps qu'une seule.

Variation de l'acide phosphorique suivant l'âge du lait,

Par MM. F. Bordas et Sig. de Raczkowski.

Il résulte de nos nombreuses analyses que l'acide phosphorique total présente de grandes variations dans le lait, suivant son âge. On peut dire, d'une façon générale, que l'élimination de l'acide phosphorique total va sans cesse en décroissant depuis l'époque du vêlage.

Cette décroissance a lieu aussi pour la lécithine. Les chiffres que nous avons obtenus, chez des animaux de même race, alimentés de la même façon (1), montrent que c'est dans le premier mois qui suit le vêlage que la production de la lécithine est maxima.

Cette constatation est intéressante, car elle paraît prouver que le jeune veau a besoin d'absorber, à cette époque, une plus grande quantité d'acide phosphorique pour le développement de son squelette.

Il en résulte, enfin, qu'on devra rechercher, pour l'alimentation des enfants plus ou moins débiles, des laits aussi rapprochés que possible de l'époque du vêlage.

(1) Nous tenons à remercier particulièrement M. V. Hugot, membre de la Chambre de commerce de Paris et propriétaire de la ferme modèle *Jersey Farm*, qui s'est gracieusement mis à notre disposition pour faciliter nos recherches.

Composition en grammes pour 100.

Races	Jersiaises						Normande
Date du vêlage	Vache pleine	4 juillet	1er juillet	12 juin	13 mai	Vache non pleine	
Production quotidienne	4 l.	9 l.500	8 l.500	8 l.	7 l.500	8 l.500	
Extrait	16,09	15,49	16,47	16,30	14,90	13,75	14,11
Cendres	0,75	0,72	0,69	0,65	0,71	0,72	0,70
Matière grasse	6,01	5,48	6,93	6,76	5,70	5,34	5,01
Lactose	4,67	5,38	5,28	5,20	4,88	4,60	4,81
Caséine	3,86	3,17	2,90	2,89	3,04	2,30	2,61
Acide phosphorique total	0,218	0,204	0,200	0,164	0,168	0,148	0,156
Acide phosphorique organique	0,0049	0,0068	0,0044	0,0033	0,0033	0,0041	0,0031
En acide phosphoglycérique	0,0139	0,0193	0,0124	0,0100	0,0100	0,0116	0,0093
En lécithine (F=7,27)	0,0654	0,0909	0,0582	0,0472	0,0472	0,0545	0,0436
Chlorures en chlorure de sodium	0,128	0,026	0,026	0,026	0,102	0,132	0,114

Production quotidienne.

Date du vêlage	Vache pleine	4 juillet	1er juillet	12 juin	13 mai	Vache non pleine
Matière grasse	240,40	520,60	569,05	540,80	427,50	453,90
Lactose	186,80	512,10	448,80	416,00	366,00	391,00
Caséine	154,40	301,15	246,50	231,20	228,00	195,50
Acide phosphorique total	8,72	19,38	17,00	13,12	12,60	12,58
Acide phosphorique organique	0,196	0,646	0,374	0,264	0,247	0,348
En acide phosphoglycérique	0,556	1,833	1,054	0,800	0,750	0,986
En lécithine (F = 7,27)	2,616	8,635	4,947	3,776	3,540	4,632
Chlorures en chlorure de sodium	5,12	2,44	2,44	2,44	8,64	11,22

De l'influence de l'écrémage sur la répartition des principaux éléments constitutifs du lait,

Par MM. F. Bordas et Sig. de Raczkowski.

Afin de nous rendre compte de la façon dont se répartissent les divers éléments du lait, et en particulier les phosphates et la lécithine, dans l'opération de l'écrémage, nous avons soumis divers laits à l'action de l'écrémeuse centrifuge *alpha colibri*. Le lait écrémé et la crème obtenus ont été analysés, ainsi que l'échantillon sur lequel avait porté chaque opération.

Les résultats fournis par l'une d'elles ont été les suivants :

	En grammes pour 100		
	Lait type	Lait écrémé	Crème
Extrait	15,41	10,23	54,20
Cendres	0,68	0,72	0,28
Matière grasse	5,86	0,09	50,88
Lactose	4,96	5,28	2,38
Caséine	2,88	3,24	1,15
Acide phosphorique total	0,176	0,184	0,096
Acide phosphorique organique	0,0044	0,0013	0,0252
{ en acide phosphoglycérique	0,0124	0,0037	0,0691
{ en lécithine (F = 7,27)	0,058	0,018	0,334

Les divers éléments : extrait, cendres, matière grasse, lactose et caséine, ont été dosés par les méthodes habituelles. L'acide phosphorique total a été précipité par le molybdate d'ammoniaque, après incinération en présence de carbonate et d'azotate de potasse, puis pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie. Enfin, le dosage de l'acide phosphorique organique, duquel on déduit la proportion de lécithine, a été effectué par la méthode que nous avons décrite dans une note précédente (1).

Le volume du lait soumis à l'écrémage était de 3 litres 200 et ceux de lait écrémé et de crème obtenus furent respectivement de 2 litres 800 et 0 litre 370.

L'examen des résultats analytiques montre que, en écrémant à 98 pour 100, nous avons enlevé au lait sur lequel a porté notre expérience 69 pour 100 de la lécithine qu'il contenait.

Si l'on veut bien considérer que les laits consommés sont souvent écrémés à 30 et même 40 pour 100, on voit que, en même temps que la matière grasse, on enlève, par cette pratique, de 20 à 30 pour 100 de lécithine.

Cette dernière constatation suffit pour expliquer les chiffres si élevés de décès par troubles gastro-intestinaux que l'on con-

(1) *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 331.

state dans les villes dont les municipalités ont toléré la mise en vente de laits écrémés.

Elle permet, en outre, d'expliquer le mécanisme des accidents signalés par différents médecins chez les enfants en bas âge nourris exclusivement avec du lait stérilisé.

Procédé nouveau de dosage du tannin,

Par M. Ed. Crouzel, ex-préparateur à la Faculté de Bordeaux, pharmacien à La Réole.

Il existe un grand nombre de procédés de dosage du tannin. Chacune de ces méthodes présente des inconvénients, soit par manque de précision, soit par difficulté d'exécution.

Mon procédé repose sur l'insolubilité du *tannate d'analgésine* dans l'eau. Il a l'immense avantage d'être applicable à tous les produits renfermant un tannin de n'importe quelle origine. Il est d'une exécution facile et relativement rapide.

Il consiste, tout simplement, à dissoudre dans l'eau distillée le tannin à doser, à ajouter de l'analgésine (diméthylphénylpyrazolone), jusqu'à ce qu'il ne forme plus de précipité ; on calcule la quantité d'analgésine employée, qui est aussi celle du tannin précipité.

Si l'on éprouve quelque difficulté à saisir la fin de la réaction, on n'a qu'à ajouter un excès d'analgésine, qui ne redissout pas le précipité formé de *tannate d'analgésine ;* on ajoute du bicarbonate de soude en quantité approximativement double de l'analgésine employée ; du liquide d'abord laiteux et régulièrement opaque se sépare un précipité, sous forme de grumeaux ; le liquide surnageant est de couleur verdâtre ; le précipité de tannate d'analgésine est recueilli sur un filtre taré ; on lave à l'eau distillée, pour entraîner l'excès d'analgésine et de bicarbonate de soude ; après dessiccation à l'étuve à 100 degrés, on retranche le poids du filtre du poids total. Si l'on prend la moitié du résultat obtenu, ce nombre représente le poids du tannin contenu dans la quantité de produit soumis à l'analyse.

On peut aussi procéder au moyen de solutions titrées, mais la limite de la réaction est assez difficile à saisir pour qu'il y ait lieu de donner la préférence à la méthode par pesée.

Le tannate d'analgésine est constitué par un produit *jaune-brun*, de la consistance d'une masse pilulaire, durcissant à l'air et de cassure résinoïde, rappelant l'aspect de l'aloès et susceptible de recouvrer sa consistance primitive en le malaxant pendant quelques instants entre les doigts.

La présence des matières organiques qui accompagnent le tannin dans les végétaux et dans les produits du commerce n'influe pas sur le résultat obtenu par mon procédé. Celui-ci est applicable aux vins, à la condition, toutefois, d'éliminer, par évaporation préalable à une douce chaleur, l'alcool qu'ils renferment. L'alcool, en effet, dissout le précipité de *tannate d'analgésine*, qui n'est ni influencé, ni dissous par les solutions aqueuses étendues d'acides minéraux (nitrique, sulfurique, chlorhydrique) ou par les acides végétaux divers.

L'acide gallique ne donne pas lieu à la même réaction que le tannin sur l'analgésine.

Albumines,

Par M. A. Bellocq.

Après avoir cru, pendant longtemps, que l'urine normale, si peu albumineuse chez l'homme, ne contenait qu'une albumine, j'ai dit récemment qu'elle en contenait deux (1), que j'appelle, provisoirement et pour mon usage, l'une sulfo-protéate alcalin, l'autre sulfo-protéate terreux, protéate étant là pour carbono-phosphate organique.

J'ai étudié ces deux albumines dans des liquides pathologiques, dans le lait et quelques liquides physiologiques, dans les limaces, le muscle et les plantes, dans le sang, la cochenille et les fleurs, sans oublier l'œuf; c'est une contribution à l'étude du blanc d'œuf que j'exposerai aujourd'hui.

Blanc d'œuf (poule). — Lorsque, après avoir convenablement ouvert un œuf, on dégage le blanc de la coquille, tout en le séparant du jaune, on remarque que le blanc se compose de deux parties : l'une, relativement fluide ; l'autre, plus ferme, en consistance de caillot, accompagnant les chalazes.

. Recevons le bloc albumineux blanc dans un tube à robinet ; ajoutons un égal volume d'eau additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine et tentons de faire le mélange dans l'appareil bouché, par des renversements et redressements successifs et doux, sans secousses ; la partie fluide se mêle immédiatement avec l'eau, et le mélange se colore en rose, tandis que la partie ferme, moins miscible, traverse intacte et blanche la solution colorée et, l'appareil étant mis au repos vertical, gagne le fond où elle se tasse, incolore.

Soutirons cette dernière dans un matras de 250 cc. chimique-

(1) *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 16.

ment propre, dans l'espèce, exempt de chaux et de magnésie ; ce soutirage nécessite le jeu répété du robinet, qui, à chaque tour, débite la masse en autant de larmes visqueuses, et c'est là une remarque que nous utiliserons plus tard.

Il s'agit maintenant de porter le matras à l'ébullition et de l'y maintenir pendant quelque temps, en lui imprimant un mouvement circulaire rapide et sans arrêt. Pour cela, après avoir donné au contenu la mobilité nécessaire, en ajoutant deux ou trois fois son volume d'eau additionnée de phénolphtaléine, je suspends le matras par un solide cordon au-dessus d'un bruleur de Bunsen à couronnement, en affleurement de la flamme, et je chauffe flamme baissée, en m'aidant efficacement de la résistance du cordon.

Le liquide qui s'est coloré en rose se décolore graduellement, à mesure que s'échappe l'acide carbonique ; il passe au blanc mat à l'ébullition, se colore de nouveau et finit par reprendre assez rapidement, sur le feu, sa coloration primitive ; j'éteins ; j'ai un liquide limpide, dans lequel nagent des formes membraneuses, vermiculaires, distinctes, qui correspondent aux gouttes filées par le robinet.

Il n'y a pas eu de coagulation, et le liquide peut-être concentré, à température base ou à température élevée, jusqu'à pellicule et au delà sans qu'elle se produise.

La propriété de coagulation par la chaleur n'est pas perdue ; on peut la restituer au liquide refroidi, en y faisant passer un courant d'acide carbonique ; il y a prise en masse, masse qu'il est possible de ramener à l'état fluide par ébullition nouvelle, avec le concours d'une agitation très active.

L'ébullition a fait subir à l'albumine une modification passagère, due au déplacement de l'acide carbonique, et c'est là une action particulière de cet acide, car les autres acides, comme nous le verrons plus tard, déterminent une altération définitive, autrement dit une précipitation.

La partie fluide restée dans l'appareil donne lieu à des observations à peu près identiques ; il existe, néanmoins, entre les deux parties, des différences profondes, qui seront l'objet d'une note prochaine, complément de celle-ci.

D'ores et déjà, voici comment j'interprète ces faits, si le blanc d'œuf est, comme je le pense, un composé des deux albumines en solution chlorurée :

La réaction alcaline du blanc d'œuf, avant comme après l'ébullition, est due au protéate alcalin.

L'acide carbonique, qui se dégage à chaud et qui change momentanément la réaction, appartient au protéate terreux.

Cet acide carbonique est agent de la coagulation par la chaleur en dégagement contrarié ou supprimé, soit qu'on chauffe au bain-marie l'œuf dans sa coquille, soit qu'on chauffe le blanc d'œuf dans un petit ballon ouvert ou dans un petit ballon clos, soit qu'on chauffe brusquement quel que soit le vase. Dans tous ces cas, le blanc coagulé est acide à la phénolphtaléine.

Cet acide carbonique est sans action, si l'on chauffe lentement à l'air libre, c'est-à-dire en vase large, avec surface multipliée par le mouvement. La matière fluide, transparente, est alcaline.

L'action des sels libres, c'est-à-dire des chlorures alcalins, dans leur état de dilution naturelle, est nulle.

Séparation du manganèse d'avec le cobalt et le nickel.

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

On peut séparer le manganèse d'avec le cobalt et le nickel par précipitation en présence d'un grand excès d'ammoniaque et de sels ammoniacaux et addition d'eau oxygénée ou de persulfate d'ammoniaque.

Le manganèse est intégralement précipité à l'état d'hydrate brun, transformable par calcination en oxyde défini ; le nickel et le cobalt restent en solution, et, s'il y a beaucoup de cobalt et peu de nickel, la liqueur filtrée prend une teinte plus ou moins rouge, due à la formation d'un sel percobaltique.

Dosage du gluten humide dans les farines,

Par M. Marcel Arpin.

(Suite) (1)

Influence du repos du pâton.

Mon savant confrère, M. Balland, directeur du Laboratoire des expertises du Comité de l'Intendance, a montré, dans un ouvrage intitulé : *Recherches sur les blés, les farines et le pain*, que la teneur en gluten des farines s'accroit par le repos du pâton avant le malaxage, et que la période d'accroissement ne s'étend pas au-delà de 5 heures.

J'ai repris cette même expérience, en opérant sur l'échantil-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 325.

lon que j'ai signalé plus haut. J'ai, de plus, déterminé la teneur en gluten sec.

Voici les nombres fournis par ces opérations :

Malaxage immédiat.

	A Gluten p. 100		B Gluten p. 100	
	humide	sec	humide	sec
	25.41	8.04	25.29	8.01
	24.69	8.04	25.56	8.13
	25.68	8.16	25.02	8 07
Moyenne	25.26	8.08	25.29	8.07
Ecart pour chacun..	0.99	0.12	0.54	0 12

Ecart entre les deux opérateurs. 0.87 et 0.15.

Malaxage après un repos de 15 minutes.

	25.23	8.10	24.87	7.83
	25.68	8.13	25.86	8.13
	24.96	7.86	25.59	7.95
Moyenne...........	25.29	8.03	25.44	7.97
Ecart pour chacun..	0.72	0.27	0.99	0.30

Ecart entre les deux opérateurs. 0.81 et 0.30.

Malaxage après un repos de 30 minutes.

	25.51	7.95	25.50	8.04
	26.58	8.23	25.26	7.80
	25.20	7.80	25.44	7.83
Moyenne...........	25.76	7.99	25.40	7.89
Ecart pour chacun .	1.38	0.43	0.24	0.24

Ecart entre les deux opérateurs. 0.30 et 0.43.

Malaxage après un repos d'une heure.

	25.80	7.98	25.53	7.89
	25.68	7.98	25.20	7.83
	25.86	7.92	25 35	7.80
Moyenne...........	25.78	7.96	25.36	7.84
Ecart pour chacun...	0.18	0.06	0.33	0.09

Ecart entre les deux opérateurs. 0.66 et 0.18.

Malaxage après un repos de 2 heures.

	25.80	7.92	25.83	7.86
	25.98	7.95	26.37	7.95
	25.23	7.71	25.59	7.80
Moyenne...........	25.67	7.86	25.93	7.87
Ecart pour chacun..	0.75	0.24	0.78	0.15

Ecart entre les deux opérateurs. 1.14 et 0.24.

Malaxage après un repos de 3 heures.

	A Gluten p. 100 humide	A Gluten p. 100 sec	B Gluten p. 100 humide	B Gluten p. 100 sec
	26.16	7.86	25.71	7.74
	26.04	7.86	26.10	7.83
	26.22	7.95	26.82	7.89
Moyenne....................	26.14	7.89	26.20	7.82
Ecart pour chacun...........	0.18	0.07	1.11	0.15

Ecart entre les deux opérateurs, 0.78 et 0.21

Malaxage après un repos de 4 heures.

	26.22	8.04	26.40	7.86
	26.04	7.98	27.39	8.10
	26.52	7.98	26.76	7.89
Moyenne....................	26.92	8.00	26.85	7.95
Ecart pour chacun...........	0.48	0.06	0.99	0.24

Ecart entre les deux opérateurs, 1.35 et 0.12.

Malaxage après un repos de 5 heures.

	26.46	8.01	26.31	7.77
	26.13	7.95	26.73	7.89
	25.86	7 80	26.98	7.83
Moyenne	26.15	7.92	26.67	7.83
Ecart pour chacun...........	0.60	0.21	0.67	0.12

Ecart entre les deux opérateurs, 1.12 et 0.18.

Récapitulation.

Moyennes.				
Malaxage immédiat.....	25.26	8.08	25.29	8.07
Après 15 minutes	25.29	8 03	25.43	7.97
— 30 —	25.76	7.99	25.40	7.89
— 1 heure	25.78	7.96	25.36	7.84
— 2 heures...........	25.67	7.86	25.93	7.87
— 3 —	26.14	7.89	26.20	7.82
— 4 —	26 92	8.00	26.85	7.95
— 5 —	26.15	7 92	26.67	7.83
Augment. de 0 à 4 heures...	1.66	néant	1.56	néant

Les résultats obtenus accusent une augmentation en gluten humide de 1,60 p. 100 pour un repos de 4 heures.

Dans la première demi-heure du repos, l'augmentation approche de 0,5 p. 100. C'est l'écart qu'avait trouvé M. Balland avant moi.

Si l'on tient compte de cet accroissement et qu'on le suppose s'ajoutant à celui fourni par la température de l'eau à

25 degrés, ce qui est parfaitement admissible, on voit que, pour la même farine, on peut trouver, en considérant seulement des chiffres moyens :

Malaxage immédiat avec eau à 15 degrés, (ancien procédé)		25.26	
Malaxage après 30 minutes de repos (nouv. procedé)	25.76		
Malaxage avec eau à 25 degrés (nouveau procédé)			26.42
Différence en plus	0.50		1.16
Augmentation totale		1.66 p. 100	

C'est donc une majoration de 1,66 p. 100, pour l'exemple que je prends, car il est à remarquer, en outre, que l'augmentation n'est pas constante, mais qu'elle varie avec la nature des blés, avec le blutage, etc.

Un autre fait, très intéressant, se dégage encore du tableau ci-dessus. On voit que, si le gluten humide a augmenté d'une façon notable, la teneur en gluten sec ne s'est pas, ou presque pas modifiée. Elle est, en effet, sensiblement la même, qu'on l'ait obtenue après malaxage immédiat du pâton ou après un repos de 4 heures.

Ce n'est donc pas une augmentation réelle de gluten qu'on obtient, dans ces conditions, mais bien un simple gain en eau ; les chiffres qui expriment une teneur en gluten humide plus élevée sont faux, puisqu'en réalité la matière sèche, le *gluten vrai*, n'est pas influencé. Il y a autant de gluten sec (8,08 p. 100) dans les 25,26 p 100 de gluten humide, obtenus par malaxage immédiat, que dans les 26,92 p. 100 (8 p. 100) fournis par le malaxage après un repos de 4 heures.

Je ne vois donc pas quel perfectionnement on apporte à la méthode, en conseillant de laisser reposer le pâton avant le malaxage, sinon qu'on est conduit à exprimer en gluten ce qui, en réalité, est de l'eau pure.

*
* *

Influence de la nature de l'eau.

Les expériences que je viens de décrire ont été faites avec de l'eau provenant de la conduite qui alimente mon laboratoire. Cette eau se compose, dans le cas particulier, d'un mélange d'eau de la Vanne, du Loing et du Lunain Elle est suffisamment pure, au point de vue chimique, puisqu'elle ne marque que 20 degrés hydrotimétriques.

Il était intéressant de voir comment se comporterait le gluten avec des eaux de composition différente.

J'ai opéré à la température de 15 degrés, exactement maintenue, en utilisant la même farine que précédemment, mais en me servant d'une eau différente.

J'ai employé :

1° De l'eau distillée marquant.............	0	degré	hydrotimétr.
2° De l'eau de source (Vanne, Loing et Lunain) marquant.....................	21	»	—
3° De l'eau d'un puits de l'Ile de la Cité marquant.............	79	»	—
4° De l'eau d'un puits de Belleville marquant.	141	»	—

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Eau distillée. 0 degré hydrotimétrique.

	A Gluten p. 100		B Gluten p. 100	
	humide	sec	humide	sec
	23.76	7.95	24.15	7.89
	22.41	7.47	23.46	7.71
	22.65	7.59	23.31	7 65
Moyenne....................	22.94	7.67	23.64	7.75
Ecart pour chacun....... ..	1.35	0.48	0.84	0.24

Ecart entre les deux opérateurs, 1.74 et 0.42

Eau de source. 21 degrés hydrotimétriques.

	25.41	8.04	25.29	8.01
	24.69	8.04	25.56	8.13
	25.68	8.16	25.02	8.07
Moyenne	25.26	8.08	25.29	8.07
Ecart pour chacun...........	0.99	0.12	0.54	0.12

Ecart entre les deux opérateurs, 0.87 et 0.15

Eau de puits (Ile de la Cité). 79 degrés hydrotimétriques.

	26.31	7.98	26.22	7.89
	26.49	8.04	26.28	8.04
	26.97	8.07	26.43	8.07
Moyenne	26.59	8.03	26 31	8.00
Ecart pour chacun..........	0 66	0.09	0.21	0.18

Ecart entre les deux opérateurs, 0.75 et 0.18.

Eau de puits (Belleville). 141 degrés hydrotimétriques.

	27.69	7.95	26.58	7.89
	27.75	8.10	26.97	8.07
	27.51	7.92	26.91	8.04
Moyenne	27.65	7.99	26.82	8.00
Ecart pour chacun..........	0.24	0.18	0.39	0.18

Ecart entre les deux opérateurs, 1.17 et 0.21.

Récapitulation.

Moyennes				
Avec eau distillée...........	22.94	7.67	23.64	7.75
— à 21 degrés hydr..	25.26	8.08	25.29	8.07
— à 79 » — ..	26.59	8.03	26.31	8.00
— à 141 » — ..	27.65	7.99	26.82	8.00
Différences				
De 0 à 20 degrés hydr.....	+ 2.32	+ 0.41	+ 1.65	+ 0.32
— 21 à 79 » —	+ 1.33	— 0.05	+ 1.02	— 0.07
— 79 à 141 » —	+ 1.06	— 0.04	+ 0.51	0.00
Augmentation totale de 0 à 141 degrés hydrotimétriques......	4.71 p. 100		3.18 p. 100	

Ces chiffres montrent, d'une façon saisissante, quelle influence exerce la composition de l'eau dans le dosage du gluten.

L'eau distillée, la plus pure par conséquent, dissout du gluten, puisqu'il y a un écart de 2 p. 100 en moins, pour le gluten humide, et de près de 0,5 p. 100 pour le gluten sec, comparativement avec les résultats obtenus avec de l'eau de source.

Un fait remarquable est mis en évidence par cette expérience, c'est que, dès que l'eau atteint une certaine richesse calcaire, même peu élevée, 21 degrés hydrométriques, par exemple, le gluten cesse de se solubiliser, pour un même temps de malaxage, tandis qu'on voit la teneur en gluten humide augmenter dans des proportions énormes : 1.5 à 2,4 p. 100. Le gluten sec s'est maintenu, lui entre 7,99 et 8,08, soit un écart de 0,09, c'est-à-dire une différence négligeable.

C'est le même phénomène qui se produit dans le cas du repos du pâton. La quantité de gluten humide croît, alors que le gluten sec reste stationnaire. Il s'opère une simple absorption d'eau par le gluten, mais la quantité réelle, vraie, de gluten sec ne varie aucunement.

Il ressort de ces résultats que, si deux opérateurs, également habiles et consciencieux, manipulaient, dans des *conditions absolument identiques*, un même échantillon de farine, en opérant, l'un dans l'Ile Saint-Louis, avec de l'eau de source, l'autre à Belleville, avec de l'eau de puits, ils verraient, en faisant abstraction de toute autre cause d'erreur et en ne tenant compte que de l'influence de la composition de l'eau, leurs résultats différer de 2,39 p. 100.

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Essai micrométrique des minerais d'or. — M. GUERREAU (*Bull. Soc. chimique* du 5 août 1902, p. 790). — Il arrive souvent que, dans l'essai des minerais d'or pauvres, le bouton d'or obtenu est si faible qu'il est difficile d'en prendre le poids exact. On peut, dans ce cas, employer l'appareil de Harkort et Plattner, qui est formé essentiellement par 2 règles d'ivoire disposées comme celles du pyromètre de Wedgwood et graduées à l'aide de sphères d'or de poids connu. On peut aussi employer le micromètre, comme l'a proposé Goldschmidt ; dans ce cas, il faut amener l'or à l'état de sphère parfaite en faisant, comme l'a indiqué Gozdort, une perle à l'acide borique.

L'auteur a fait des essais pour déterminer l'exactitude de cette dernière méthode.

Le bouton d'or et d'argent est obtenu comme à l'ordinaire, mais on doit soigner l'attaque par AzO^3H, afin que l'or ne se divise pas.

Le bouton, aplati, est mis dans un petit creuset de porcelaine et traité à froid, pendant cinq minutes, par AzO^3H à 22° Baumé, (D = 1,18), puis chauffé pendant 10 minutes à une très douce chaleur ; on le traite ensuite à une température un peu plus élevée, pendant 10 minutes, par AzO^3H à 33° Baumé (D = 1.29) ; on lave à l'eau ; on décante et l'on sèche à l'étuve.

On fond au chalumeau une perle d'acide borique, et, tandis qu'elle est chaude, on la presse sur la parcelle d'or, qui adhère fortement ; en refondant la perle, l'or est amené à l'état sphérique ; on dissout l'acide borique et l'on mesure la perle d'or au microscope sur un petit verre de montre ; on emploie un grossissement de 100 à 150 diamètres ; comme la sphère n'est pas régulière, on mesure son diamètre dans 6 ou 8 positions différentes et l'on prend la moyenne. Le poids de la sphère est donné par la formule :

$$P = 10{,}123 \times d^3$$

dans laquelle d représente le diamètre de la sphère. Pour établir cette formule, l'auteur a pris, pour la densité de l'or, la valeur 19,33.

Les résultats que cite l'auteur montrent que ce procédé donne de bons résultats.

Recherche de l'arsenic dans la glycérine. — M. BOUGAULT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er juin 1902), — M. Bougault a eu l'occasion de constater la présence de l'arsenic dans un assez grand nombre d'échantillons de glycérine ; quel-

ques-uns de ces échantillons contenaient une quantité d'arsenic correspondant à 3,4 et même 5 centigr. d'anhydride arsénieux par litre. On peut faire la recherche qualitative de l'arsenic au moyen de l'hydrogène sulfuré, mais il est préférable de recourir à un réactif qui a été proposé en 1896 par MM. Engel et Bernard et qu'on prépare de la manière suivante : on dissout 2 gr. d'hypophosphite de soude dans 20 cc. d'eau, et l'on ajoute 200 cc. d'HCl pur (D = 1.17) ; il se forme un précipité de chlorure de sodium qu'on sépare ; le liquide ainsi obtenu est le réactif en question. Pour s'en servir, on en ajoute 10 cc. à 5 cc. de glycérine et l'on chauffe au bain-marie ; si la glycérine est arsenicale, il se produit une coloration brune, et même un précipité si la quantité d'arsenic est suffisante ; avec une glycérine contenant 2 centigr. d'arsenic par litre, on a un précipité floconneux brunâtre ; avec une glycérine en renfermant seulement 4 milligr. par litre, on a une coloration brune très nette, et il se forme un précipité au fond du tube après un repos de quelques jours ; avec 2 milligr., la coloration est encore appréciable.

L'aspect du précipité qui se forme est caractéristique ; si l'on avait des doutes, on le recueillerait et on le caractériserait par la méthode connue à l'état d'arséniate d'argent.

Comment se fait-il que la glycérine soit arsenicale ? Les glycérines destinées aux usages pharmaceutiques sont obtenues par la distillation de produits bruts provenant de deux sources différentes : 1° les glycérines dites de saponification, qui sont produites par saponification de matières grasses au moyen de la chaux, sous pression ; 2° les glycérines dites de lessives, résidus de la fabrication des savons.

La préparation des premières ne comporte guère l'introduction d'arsenic ; quant aux secondes, qui sont très alcalines, on les sature par HCl avant de les distiller ; or, l'acide commercial employé à cette neutralisation est toujours arsenical ; il se pourrait que cet acide fût la porte d'entrée de l'arsenic, dont une partie serait entraînée mécaniquement à la distillation.

Présence de l'arsenic dans la glycérine. — M. L. BARTHE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 juillet 1902). — M. Barthe a essayé le procédé recommandé par M. Bougault, pour la recherche de l'arsenic dans la glycérine, et il considère ce procédé comme séduisant par sa simplicité et par sa sensibilité, car il permet de déceler des quantités d'arsenic plus faibles encore que celles indiquées par M. Bougault. D'autre part, l'acide hypophosphoreux en milieu chlorhydrique, qui est le réactif préconisé par M. Bougault, ne donne pas de précipité avec les sels de cuivre, de plomb ou d'antimoine et permet de déceler la présence de traces d'arsenic dans les sels d'antimoine impurs ; ce même

réactif réduit les sels mercuriques, stanneux et argentiques, mais les précipités obtenus sont blancs.

Il existe un certain nombre de métaux dont les sels sont réduits par le réactif en question ; ce sont les sels de bismuth, le cyanure de mercure, les chlorures d'or, de platine et de palladium, mais il est bien peu probable que ces sels puissent se rencontrer dans les glycérines officinales.

La réaction indiquée par M. Bougault est donc appelée à rendre de réels services en chimie analytique et en toxicologie, mais, comme conséquence des constatations faites par M. Barthe, relativement aux réductions qui se produisent avec certains métaux, le précipité obtenu devra toujours, lorsqu'il s'agira d'une expertise, être caractérisé (cristaux d'arsénio-molybdate d'ammoniaque, arséniate d'argent, appareil de Marsh).

A propos de la recherche de l'arsenic dans la glycérine, M. Barthe met les chimistes en garde contre un procédé de recherche auquel on pourrait être tenté de recourir et qui a été recommandé par Gutzeit et Vulpius. Ce procédé consiste à prendre 2 cc. de glycérine, qu'on mêle avec 3 cc. d'HCl, et l'on jette dans le mélange un fragment de zinc pur ; le gaz qui se dégage forme, sur un papier imprégné d'une solution de nitrate d'argent à 5 p. 100, une tache jaune qui noircit au contact de l'eau.

Or, M. Barthe, ayant obtenu cette réaction avec une glycérine essayée par lui, voulut contrôler les résultats avec l'appareil de Marsh, seule méthode scientifique devant conduire à un résultat indiscutable ; il détruisit donc la glycérine par le procédé azoto-sulfurique indiqué par M. Denigès, et, après avoir fait fonctionner l'appareil pendant deux heures, il n'obtint pas d'anneau.

L'essai Gutzeit-Vulpius est donc insuffisant, tel qu'il est indiqué, mais on peut le rendre exact en remplaçant le papier au nitrate d'argent par du papier imprégné de bichlorure de mercure. L'échantillon de glycérine qui avait donné un résultat positif avec le procédé Gutzeit-Vulpius et un résultat négatif avec l'appareil de Marsh, donna également un résultat négatif en appliquant le procédé Gutzeit avec emploi du papier de sublimé.

Dosage volumétrique de la glycérine au moyen de l'acide iodique. — M. A. CHAUMEIL (*Bull. Soc. chimique* du 20 juin 1902, p. 629). — On sait que l'acide iodique décompose la glycérine, en donnant CO^2 et de l'iode. En présence de SO^4H^2, la combustion de la glycérine est complète et peut être représenté par l'équation :

$$5C^3H^8O^3 + 7I^2O^5 = 15CO^2 + 20H^2O + 7I^2$$

Donc 5 molécules de glycérine (460) mettent en liberté 7 molécules d'iode (1778).

1 gr. d'iode correspond donc à 0 gr. 2587 de glycérine. Soit

V le volume d'hyposulfite de soude N/10 nécessaire pour doser cet iode, la quantité de glycérine sera représentée par

$$V \times 0.0127 \times 0.2587$$

Voici comment M. Chaumeil opère le dosage :

1er cas. — La glycérine à titrer ne renferme pas de substances agissant sur l'acide iodique. — Les solutions nécessaires pour le dosage sont :

1° Une solution d'acide iodique à 1/5 ;

2° Une solution d'hyposulfite de soude N/10.

L'appareil dont on se sert n'est autre que celui qui a été décrit par Mohr pour le dosage de l'iode.

Dans une capsule tarée, on verse environ 10 gr. de glycérine ; on en détermine le poids exact ; on dissout dans l'eau et l'on amène la solution à 1 litre ; on prend 10 cc. de cette solution, qu'on verse dans le ballon ; on ajoute successivement 25 cc. de solution d'acide iodique, 50 cc. de SO^4H^2 et un fragment de marbre.

On ferme le ballon avec le tube à boule ; l'appareil condenseur, rempli de solution d'iodure de potassium à 1/5, est plongé dans un mélange réfrigérant, puis on distille. Cette première distillation ne donne pas la totalité de l'iode ; il se forme probablement des éthers sulfuriques de la glycérine, qui résistent à l'attaque par l'acide iodique ; aussi, faut-il laisser refroidir le ballon, puis ajouter 25 cc. d'eau et faire une deuxième distillation.

On titre ensuite l'iode au moyen de la solution titrée d'hyposulfite de soude, et l'on calcule la proportion de glycérine en employant les coefficients que nous avons indiqués plus haut.

2e cas. — La glycérine contient des chlorures. — Lorsqu'on soumet le mélange de glycérine et de chlorure à l'action de l'acide iodique, il se produit du chlore, qui déplace une quantité d'iode équivalente :

$$I^2O^5 + 10HCl + 10KI = 10KCl + 5H^2O + 6I^2$$

Donc 10 molécules d'HCl (365) correspondent à 12 atomes d'iode (1524). Comme 1 cc. d'hyposulfite de soude N/10 équivaut à 0.0127 d'iode, on voit que 0,01524 d'iode correspondent à 1 cc. 2 d'hyposulfite N/10.

Ceci posé, soit V le volume d'hyposulfite employé pour le titrage de l'iode mis en liberté dans le dosage opéré tel que nous l'avons décrit dans le premier cas ;

Soit v le volume de nitrate d'argent N/10 employé pour doser le chlore dans la solution de glycérine à titrer.

On voit que $v \times 1,2$ donnera la quantité de solution d'hyposulfite de soude qui a été nécessaire pour détruire l'iode dégagé par les chlorures.

Donc $V - (v \times 1,2)$ donnera l'iode correspondant à la glycérine seulement.

Exemple : il a fallu employer 28 cc. 6 d'hyposulfite N/10 et 0 cc. 8 de nitrate d'argent N/10.

On aura la quantité d'hyposulfite correspondant à l'iode dégagé par la glycérine de la manière suivante :

$$28,6 - (0,8 \times 1,2) = 27 \text{ cc. } 64$$

et, par suite, le poids de la glycérine sera de :

$$P = 27,64 \times 0,0127 \times 0,2587$$

Dosage de l'azote organique dans les eaux. — M. CAUSSE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 23 juin 1902). — Pour doser l'azote organique, appelé encore azote albuminoïde, dans une eau, on traite généralement cette eau par une solution alcaline de permanganate de potasse, et l'on titre ensuite l'ammoniaque mise en liberté. Cette méthode donne des résultats inexacts, à cause de l'action inégale du permanganate de potasse sur les composés azotés.

Dans ses recherches, M. Causse s'est proposé d'établir les relations qui existent entre l'azote organique et les propriétés d'une eau vis-à-vis de la solution incolore de violet sulfureux ; les indications fournies par ce réactif sont nettes et presque immédiates ; elles sont d'autant plus accentuées que l'eau est plus exempte de matières organiques putréfiées.

M. Causse effectue le dosage par destruction sulfurique du composé azoté, et il détermine ultérieurement l'ammoniaque.

A un volume d'eau variant de un à quelques litres, on ajoute, par litre, 25 cc. d'eau saturée de baryte contenant 20 p. 100 de chlorure de baryum pur ; on laisse reposer pendant vingt-quatre heures ; on sépare le précipité ; on le lave ; on l'introduit dans un ballon ; on l'épuise par deux fois son volume d'une solution à 1/10 de carbonate de potasse, à la chaleur du bain-marie, pendant vingt à vingt-cinq minutes ; on laisse reposer et l'on décante sur un filtre ; on renouvelle sur le résidu le même traitement avec la moitié du volume de solution de carbonate de potasse ; on filtre et on lave le précipité ; les liquides filtrés présentent une teinte plus ou moins foncée, selon la proportion de matières organiques contenues dans l'eau ; on les réunit ; on neutralise et l'on acidule fortement par SO^4H^2 ; on évapore à siccité ; on verse sur le résidu 5 cc. de SO^4H^2 concentré ; on procède à la destruction de la matière organique à la manière ordinaire, jusqu'à obtention d'un liquide incolore ; après refroidissement, on additionne le contenu du ballon de 10 cc. d'eau distillée ; on porte à l'ébullition, afin de chasser l'acide sulfureux ; après nouveau refroidissement, on ajoute de la phénolphtaléine et de la potasse en excès ; on amène le liquide à 200 cc. environ, et l'on distille ; on recueille d'abord 25 à 30 cc. de liquide ; on

laisse refroidir et l'on distille de nouveau 25 à 30 cc. ; on réunit les liquides, qu'on amène au volume de 100 cc. ; on dose l'ammoniaque d'après la méthode de Nessler ; on en déduit le poids de l'azote.

Le tableau suivant indique les moyennes obtenues avec l'eau du Rhône, exception faite pour les crues ou autres causes de perturbations accidentelles.

	janvier-mars	avril-mai	juin-octobre	nov.-déc.
Azote organique pour 1 litre d'eau	0 milligr. 03	0 milligr. 05	0 milligr. 06 0 — 08	0 milligr. 04 0 — 03
Réaction au violet de méthyle sulfureux	positive, accentuée et persistante	positive, mais moins accentuée	négative ou douteuse	positive

Ce tableau montre que la quantité d'azote organique n'est pas fixe : elle est minima en hiver, maxima en juin et octobre. Ces variations coïncident avec l'élévation de la température ; les causes de contamination restant à peu près les mêmes, on peut conclure que l'augmentation de l'azote organique est la conséquence d'un arrêt des oxydations, les microorganismes oxydants de l'azote se trouvant dans des conditions défavorables à leur existence.

Essai et dosage de la lécithine. — M. MOREAU (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juillet 1902).— Pour essayer la lécithine, on en prend 2 ou 3 gr., qu'on dissout à chaud dans quatre fois son poids de chloroforme ; après dissolution et repos pendant douze heures, il ne doit pas y avoir de résidu ; s'il en existe un, on le calcine avec du nitrate de potasse et du carbonate de soude ; on dissout le produit de la calcination dans l'acide nitrique dilué ; si cette solution donne la réaction des phosphates avec le nitromolybdate d'ammoniaque, c'est que la lécithine était frauduleusement additionnée d'un sel à base de phosphore.

Après qu'on s'est assuré que la lécithine ne contient pas de phosphates ou de glycérophosphates insolubles dans le chloroforme, on peut la doser de la manière suivante : on en prend 1 gr., qu'on additionne de 2 ou 3 gr. d'un mélange composé de 5 parties de nitrate de potasse, 2 parties 1/2 de carbonate de soude pur et sec et de 2 parties 1/2 de carbonate de potasse sec ; on calcine dans une capsule de platine au bec à soufflerie, jusqu'à disparition du charbon ; après refroidissement, on ajoute dans la capsule de l'eau distillée ; on ajoute ensuite un léger excès d'HCl, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique et des vapeurs nitreuses, et l'on facilite l'attaque en chauffant ; on neutralise par la soude, en s'aidant de la phénolphtaléine ou du

tournesol ; on acidifie légèrement avec l'acide acétique ; on étend à 100 cc., et, dans la solution ainsi obtenue, on dose l'acide phosphorique au moyen de l'azotate d'urane.

1 gr. d'acide phosphorique correspondant à 11 gr 40 de lécithine distéarique, on multiplie le chiffre trouvé par 11,40, puis par 100, pour avoir la teneur en lécithine du produit essayé.

En opérant sur 5 ou 10 gr., le résultat obtenu serait plus exact, mais on ne doit pas oublier que le prix de la lécithine est très élevé.

Cette méthode de dosage, d'après M. Moreau, ne demande pas plus de quinze minutes.

M. Moreau a comparé les résultats obtenus par ce procédé avec ceux que donne le dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et il a constaté que les chiffres étaient très voisins.

Cette méthode s'applique au dosage de la lécithine dans les granulés, dans les pilules ou dans l'huile lécithinée.

Pour les granulés, on en pèse un poids correspondant à 1 gr. de lécithine ; on pulvérise l'échantillon à analyser ; on épuise à chaud par le chloroforme ; on évapore la solution chloroformique et l'on soumet le résidu au traitement ci-dessus indiqué.

Pour les pilules, on opère de même, en prenant 10 pilules.

Pour l'huile, on en détruit 5 gr. par calcination avec 10 gr. du mélange nitro-alcalin ci-dessus indiqué, et le dosage se poursuit de la même façon.

Essai du glycérophosphate de chaux granulé. — M. MOREAU (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mai 1902). Pour essayer le glycérophosphate de chaux granulé, on procède, d'abord, à une recherche qualitative ayant pour but de définir si le médicament contient du phosphate bicalcique ou tricalcique, des phosphates alcalins ou des hypophosphites.

On prend 10 gr. de glycérophosphate de chaux granulé, qu'on mélange avec 50 cc. environ d'eau distillée ; le médicament doit se dissoudre entièrement ; la solubilité complète n'exclut pas la présence du phosphate bicalcique, qui peut rester en solution à la faveur d'une addition frauduleuse d'acide tartrique ; dans ce cas, la solution présente une réaction acide.

La solution aqueuse de glycérophosphate de chaux granulé ne doit pas précipiter en jaune par le nitrate d'argent, ni précipiter *immédiatement* en jaune le réactif au nitromolybdate d'ammoniaque ; le précipité peut se former si l'on fait bouillir la solution, car, dans ce cas, le glycérophosphate de chaux est dissocié.

La solution aqueuse doit donner, avec l'oxalate d'ammoniaque, le précipité que donnent les sels de chaux, précipité insoluble dans l'acide acétique.

Pour doser le glycérophosphate de chaux dans un granulé, s'il

ne contient pas de phosphates, on peut procéder soit par calcination, soit par précipitation.

Lorsqu'on opère par calcination, on prend 10 gr. de granulé, qu'on place dans une capsule de platine de 100 cc. ; on chauffe, de préférence, au chalumeau avec soufflerie, doucement d'abord, jusqu'à ce que la masse charbonne ; on ajoute alors par pincées, toutes les huit ou dix secondes, 20 gr. d'un mélange de 2 parties de nitrate de potasse, 1 partie de carbonate de potasse et 1 partie de carbonate de soude ; on s'arrête lorsque la capsule ne contient plus qu'un liquide en ébullition, sans résidu noir à la surface ; on reprend par 50 à 60 gr. d'eau additionnée de 10 gr. d'HCl ; il se dégage des vapeurs nitreuses et de l'acide carbonique ; on neutralise l'excès d'acide par la soude, jusqu'à formation d'un précipité blanc de phosphate de chaux, qu'on redissout par quelques gouttes d'acide acétique ; on étend à 100 ou 150 cc., et l'on titre avec l'azotate d'urane ; on obtient ainsi la quantité d'anhydride phosphorique contenu dans les 10 gr. de granulé ; pour traduire ce chiffre en glycérophosphate de chaux, on admet que ce dernier renferme en moyenne 25 p. 100 d'anhydride phosphorique.

Pour opérer par précipitation, on prend une solution de 10 gr. de granulé dans 50 gr. d'eau et on l'additionne de 200 cc. d'alcool à 95° ; le glycérophosphate de chaux se précipite au bout de plusieurs heures de repos ; on filtre ; sans laver ni sécher le filtre, on le place dans une capsule contenant 4 gr. du mélange nitré alcalin indiqué dans le dosage par calcination, et l'on calcine ; on termine l'opération comme précédemment.

Si le granulé donne les réactions des phosphates, on en prend 10 gr., qu'on dissout dans 50 gr. d'eau environ ; on ajoute 10 à 15 cc. de solution de chlorure de calcium à 10 p. 100, puis de l'ammoniaque, et l'on complète 100 cc. avec l'eau distillée ; les phosphates alcalins ou calciques ont été transformés en phosphate tricalcique, qui s'est précipité ; on filtre pour le séparer ; les hypophosphites, s'il en existait dans le granulé, restent en solution ; on prélève 80 cc. de filtratum, représentant 8 gr. de granulé ; on les évapore à 50 cc. ; on ajoute 200 cc. d'alcool à 95°, et l'on achève l'opération comme il est dit précédemment.

En général, les granulés de glycérophosphate de chaux essayés par M. Moreau ne contenaient pas de phosphates. Ces granulés sont ordinairement annoncés comme contenant 20 centigr. de glycérophosphate par cuillerée à café ; les échantillons dosés par M. Moreau contenaient à peu près cette proportion de médicament actif, mais si l'on calcule la proportion de glycérophosphate de chaux contenu dans un même poids de granulé, on constate des écarts considérables ; cela tient à ce que les granulés sont présentés sous deux formes : il y a les granulés en grains arrondis (granulés semoule) et ceux présentés sous forme de bâtonnets (granulés vermicellés) ; la cuillerée à café des granulés

semoule pèse en moyenne 5 gr. 20, et celle des granulés vermicellés pèse 3 gr. 20 ; pour que ces deux formes de granulés soient préparées de manière à contenir 20 centigr. par cuillerée à café, les granulés semoule doivent contenir 3,85 p. 100 de glycérophosphate de chaux et les granulés vermicellés 6,25 p. 100.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Solubilité du sulfure de cuivre dans les sulfures alcalins ; séparation du cuivre, du plomb, de l'antimoine et de l'étain dans les alliages. — M. A ROSSING (*Zeits. f. analyt. chimie,* 1902, p. 1). — Il résulte des essais de l'auteur que le sulfure de cuivre est soluble dans les polysulfures alcalins, mais insoluble dans les monosulfures. D'où la nécessité, lorsqu'il s'agit de séparer les métaux du groupe de de l'hydrogène sulfuré en présence du cuivre (et absence de mercure), d'avoir toujours recours au sulfure de sodium *incolore.* Pour analyser un alliage contenant du plomb, du cuivre, de l'étain et de l'antimoine, l'auteur procède de la manière suivante : on dissout 2 gr. d'alliage dans la plus petite quantité d'eau régale possible ; la solution obtenue est chauffée avec un peu de chlorate de potasse, étendue d'eau, additionnée d'une petite quantité d'acide tartrique, rendue faiblement alcaline par la soude caustique et traitée par un très léger excès de sulfure de sodium incolore ; après avoir chauffé pendant quelque temps et laissé déposer, on décante sur un filtre ; on lave le résidu à l'eau chaude contenant un peu de sulfure de sodium ; on dissout à chaud dans AzO^3H dilué, et, dans la solution ainsi obtenue, on sépare le cuivre et le plomb par les procédés ordinaires.

Pour séparer l'antimoine et l'étain, la méthode de Clarke seule donne de bons résultats, et il convient d'opérer de la manière suivante : on décolore la solution des sulfosels par l'eau oxygénée à une douce chaleur ; on neutralise à peu près par HCl, et l'on ajoute à la liqueur chauffée une solution chaude de 15 à 30 gr. d'acide oxalique ; on soumet à l'action de l'hydrogène sulfuré pendant une demi-heure environ ; on cesse de chauffer, tout en continuant à faire agir l'hydrogène sulfuré, et, au bout de 5 à 10 minutes, on recueille le précipité formé sur un filtre ; on le lave à l'eau chaude et on le dissout, sur le filtre, dans la plus petite quantité possible de sulfure sodique ou de sulfure ammonique ; on lave le filtre à l'eau chaude, à plusieurs reprises ; on neutralise à peu près par HCl ; on ajoute une solution chaude de 15 à 20 gr. d'acide oxalique, et l'on soumet de nouveau à l'action de l'hydro-

gène sulfuré; dans la liqueur filtrée, on précipite l'étain à l'état de sulfure et on le pèse sous forme d'oxyde.

Quant à l'antimoine, l'auteur, se basant sur les essais de Brunck, le dose à l'état de tétroxyde.

Dosage du titane dans les fers et les aciers. — M. G. WATERHOUSE (*Chem. News*, 1902, p. 198).—On pèse 5 gr. du métal en copeaux, qu'on dissout dans 50 cc. d'HCl concentré; la solution est évaporée à siccité; le résidu est repris à chaud par 20 cc. d'HCl; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute 70 cc. d'eau, jusqu'à dissolution complète des chlorures. La solution est filtrée; le résidu insoluble est soigneusement lavé avec HCL dilué, et le volume du filtratum est amené à environ 150 cc. On ajoute à ce liquide filtré de l'ammoniaque diluée, jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité permanent, qu'on redissout en ajoutant quelques gouttes d'HCl ; on ajoute avec précaution et très lentement 50 cc. d'une solution de sulfate de soude à 20 p. 100, et l'on porte la solution à l'ébullition ; on l'additionne alors de 50 cc. d'acide acétique cristallisable préalablement chauffé et de 20 gr. d'acétate de soude, et l'on fait bouillir le tout très vivement pendant 50 minutes. Le précipité formé est filtré, soigneusement lavé et calciné avec le premier résidu insoluble obtenu dans l'attaque.

Les oxydes obtenus sont fondus pendant quelques minutes avec 10 gr. de carbonate de soude; après refroidissement, le produit est traité par 150 cc. d'eau chaude; le précipité est bien lavé et replacé dans la fiole ou la capsule où s'est opéré le traitement par l'eau chaude et il est redissous avec un peu d'HCl; on ajoute ensuite 10 cc. de SO^4H^2 dilué, et la solution est évaporée jusqu'à ce qu'on constate l'apparition de fumées de SO^4H^2 ; on laisse refroidir et l'on dilue à 50 cc., puis on filtre; le filtratum est amené à 150 cc. et rendu légèrement alcalin avec de l'ammoniaque, puis très légèrement acide avec HCL, et, après addition de 20 cc. de sulfite de soude, on le porte à l'ébullition, en l'additionnant d'acide acétique et d'acétate de soude, comme il a été fait une première fois; après ébullition maintenue pendant 50 minutes, le précipité est lavé sur un double filtre en papier, calciné et pesé comme TiO^2.

Cette méthode a été appliquée sur des échantillons de fer contenant des quantités connues de titane, et l'on a obtenu d'excellents résultats, même en présence de chrome, d'aluminium, de nickel, de tungstène, de molybdène ou de vanadium.

H. C.

Zinc non arsenical. — M. O. HEHNER (*Pharmaceutical Journal*, 1902, 2, p. 86). — Dans un creuset en terre, faire fondre une ou deux livres de zinc; ajouter 1 gr. de sodium par livre de métal et agiter avec une baguette en verre dur; enlever, avec

une cuillère de porcelaine, l'écume qui se forme à la surface : ajouter de nouveau du sodium et traiter comme ci-dessus ; répéter cette opération dans un deuxième creuset et attendre, pour mettre le métal en grenaille, qu'il soit presque solidifié.

Le métal obtenu doit être lavé avec HCl dilué. A. D.

Azotate de cobalt comme réactif. — M. W. CARTER WHITE (*Pharmaceutical Journal*, 1902, 2, p. 68). — On emploie une solution à 1/30, et les solutions à essayer doivent être bouillies et neutralisées.

Avec les phosphates, on obtient un précipité violet, soluble dans l'ammoniaque et les acides dilués.

Les arsénites et les arséniates donnent un précipité rose, soluble dans l'ammoniaque et les acides dilués.

Les hypophosphites ne donnent pas de réaction, mais, par addition de 1/200 de phosphate, on voit apparaître, au bout d'une à deux minutes, un précipité bleu clair.

L'azotate de cobalt donne, avec les ferrocyanures, un précipité vert, insoluble dans l'ammoniaque et les acides dilués. Avec les ferricyanures, le précipité est rouge. A. D.

Dosage de l'argent dans les résidus de la distillation du zinc. — K. SANDER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1902, p. 32). — On mélange 20 gr. de résidus grossièrement pulvérisés avec 50 gr. d'un mélange composé de 80 p. 100 de nitrate de potasse et de 20 p. 100 de peroxyde de sodium. A l'aide d'une cuillère en fer, on jette ce mélange par petites portions à la fois (3 à 4 gr.) dans un creuset en fer porté au rouge. Aussitôt que la réaction, très vive au début, a cessé, on place le creuset dans le feu et l'on y ajoute la quantité nécessaire de flux composé de 14 parties de carbonate de soude, 8 parties de borax calciné et 2 parties de tartre, flux qu'on additionne, le cas échéant, de 10 gr. de litharge exempte d'argent. Lorsque la masse coule doucement, on retire le creuset du feu ; on nettoie le bouton de plomb et l'on coupelle.

Séparation de grandes quantités de fer, d'autres métaux au moyen de l'extraction par l'éther. — M. HASSREIDTER (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, 1902, p. 167). — Cette méthode a été indiquée pour la première fois, en 1892, par Hanriot.

Les divers auteurs qui l'ont étudiée sont unanimes à reconnaître que ce procédé est plus exact et plus rapide que toutes les autres méthodes connues jusqu'ici pour la séparation du fer d'avec l'aluminium, le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le plomb, l'arsenic, le chrome, le titane, le manganèse, le vanadium, etc.

M. Hassreidter s'en est servi personnellement en plusieurs occasions, notamment pour la séparation de grandes quantités de fer d'avec le nickel et le cobalt, d'une part, et le zinc, d'autre part, et il cite quelques chiffres obtenus qui démontrent l'exactitude de la méthode.

Le principe de la méthode est basé sur le fait que le chlorure ferrique forme, avec l'éther et HCl, un composé déterminé, soluble dans l'éther et renfermant, pour 1 molécule de Fe^2Cl^6, 2 molécules de HCl ; ce composé, d'un vert olive, ne se congèle pas encore à une température de — 35 degrés ; il est plus ou moins soluble dans HCl concentré ou dans une solution d'éther dans HCl ; il peut être de nouveau extrait de ces solutions par l'éther en excès.

M. F. N. Speller (1) a fait, à ce sujet, des communications aussi intéressantes qu'importantes. En agitant avec quelques cc. d'éther une solution de 0 gr. 8 de fer à l'état de Fe^2Cl^6, dissous dans 100 cc. d'HCl à diverses concentrations, il a constaté qu'il retrouvait dans l'éther les proportions suivantes de fer, selon la densité de HCl employé :

Densité de HCl	Proportion p. 100 de fer dissous
—	—
1.193	1.00
1.164	2.50
1.158	7.16
1.151	26.00
1.123	92.80
1.115	97.60
1.105	98.05
1.091	96.70
1.0825	90.00
1.069	52.50
1.060	13.00
1.0424	0.40

Ces essais démontrent qu'il y a lieu de se tenir aussi près que possible de la densité de 1.105, condition facile à remplir du reste.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique dans les phosphates. — MM. SCHOORL et KNIPARS (*Apotheker Zeit.*, 1902, p. 90). — Neumann a proposé la méthode volumétrique suivante pour le dosage de l'acide phosphorique : la solution nitrique d'une certaine quantité de phosphate, correspondant à 50 milligr. environ d'acide phosphorique, est étendue d'eau à environ 150 cc. et versée dans une fiole d'Erlenmeyer

(1) *Chemical News*, 1901, p. 124.

de 600 cc. environ, puis additionnée de 50 cc. d'une solution de nitrate d'ammoniaque à 50 p. 100 ; on chauffe au bain-marie à 70-80 degrés; on ajoute alors 40 cc. d'une solution à 10 p. 100 de molybdate d'ammoniaque; après refroidissement complet et lorsque le précipité s'est déposé, on filtre; on lave jusqu'à élimination complète de l'acidité; le filtre et le précipité sont placés dans un ballon avec 100 cc. d'eau, puis autant de solution de soude demi-normale, jusqu'à ce que le précipité jaune soit complètement dissous; on en ajoute même un léger excès; on fait bouillir, afin d'expulser totalement l'ammoniaque; après refroidissement, on ajoute de la phénolphtaléine comme indicateur, et l'on ajoute de l'HCl demi-normal jusqu'à disparition de la coloration rose; le nombre de cc. de soude demi-normale employée, multiplié par 1,268, donne le nombre de milligrammes d'acide phosphorique.

Le facteur 1,268 a été empiriquement trouvé par Neumann. Il n'a pas donné la composition du précipité; la réaction doit avoir lieu d'après la réaction suivante:

$$3AzH^3\,PhO^4\,13MoO^3 + 28NaOH = Na^2HPhO^4 + 13Na^2MoO^4 + 15H^2O + 3AzH^3$$

C. F.

Dosage de la lithine dans les lépidolithes. — MM. SCHIEFFELIN et LAMAR (*Journ of. amer. chem. Soc.*, 1902, p. 392). — Le minéral est attaqué par la méthode de Laurence Smith, en employant la température du rouge faible pour la fusion. Les sels ammoniacaux doivent être chassés très lentement, afin d'éviter de volatiliser le chlorure de lithium. Ce dernier composé est séparé des autres terres alcalines par la méthode de Gooch, après avoir éliminé les dernières traces de chaux par l'oxalate d'ammoniaque. On opère de la manière suivante : la solution des chlorures est filtrée dans une fiole de 80 cc. de capacité et évaporée jusqu'à réduction à 1 ou 2 cc. ; on ajoute quelques gouttes d'eau et 1 à 2 gouttes d'HCl, puis 15 cc. d'alcool amylique ; le mélange est porté à l'ébullition, et l'on maintient celle-ci jusqu'à ce que toute l'eau ait été chassée ; après refroidissement, l'alcool amylique est décanté sur un filtre placé au-dessus d'une capsule de platine ; on lave le filtre avec de l'alcool amylique, afin d'enlever toute la lithine ; la solution est évaporée à siccité ; sur le résidu on ajoute 0 cc. 5 de SO^4H^2 : puis on chauffe suffisamment pour enlever l'excès de cet acide ; on maintient en fusion pendant 1 minute le sulfate de lithine formé ; on couvre la capsule et on laisse refroidir, puis on pèse.

Le sulfate de lithine ainsi obtenu est suffisamment pur, les chlorures de rubidium et de cœsium étant, pour ainsi dire, insolubles dans l'alcool amylique, Pour la petite quantité de chlorure

de potassium et de sodium qui peuvent être dissous, Gooch donne, comme correction à faire, 0 gr. 0011 à retrancher pour 10 cc. d'alcool amylique employé. H. C.

Dosage de l'alumine, de l'acide sulfurique libre et combiné dans les aluns. — M. ALFRED WHITE (*Journ. of am. chem. Society*, 1902, p. 457). — L'auteur a constaté que, si l'on titre une solution d'alun avec une liqueur d'hydrate de baryte en présence du tartrate neutre de potassium et de sodium, la phénolphtaléine étant employée comme indicateur, la quantité d'hydrate de baryte employée correspond à SO^4H^2 combiné avec l'alumine et à SO^4H^2 libre ; au contraire, SO^4H^2 combiné à l'alcali n'intervient pas dans la réaction. On ajoute le tartrate pour prévenir la précipitation de l'alumine, évitant ainsi un entraînement de la matière colorante. Avec ce dernier sel, la précipitation du sulfate de baryte est aussi considérablement retardée. D'un autre côté, si l'on emploie du citrate de soude au lieu de tartrate, la quantité d'hydrate de baryte nécessaire pour obtenir la réaction finale correspond à la proportion de SO^4H^2 libre, plus les deux tiers de celui qui est combiné avec l'alumine. On opère de la manière suivante : 3 gr. de l'alun à essayer sont dissous dans l'eau et amenés à 100 cc. ; à 25 cc. de cette solution on ajoute 50 cc. d'une solution à 10 p. 100 de tartrate neutre de potassium et de sodium ; cette solution est ensuite titrée par la liqueur de baryte hydratée. D'un autre côté, 25 cc. de la solution d'alun sont évaporés à siccité au bain-marie ; le résidu est dissous dans 50 cc. d'une solution à 10 p. 100 de citrate neutre de soude ; on attend une dizaine de minutes, puis on titre avec l'hydrate de baryte. La différence entre les deux titrages correspond à un tiers de SO^4H^2 combiné avec l'alumine et conséquemment à un tiers de l'alumine présente. En multipliant cette différence par 3 et soustrayant de la première valeur, on obtient SO^4H^2 libre.

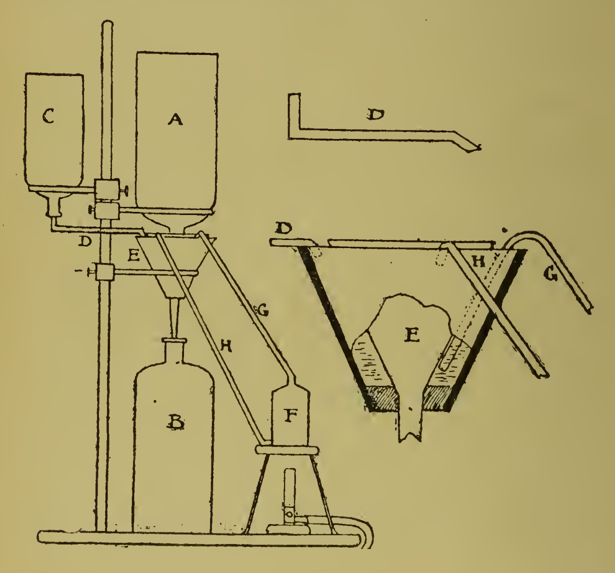
L'hydrate de baryte en solution est dosé avec une solution titrée de SO^4H^2, dans lequel on a dissous une quantité suffisante d'alumine hydratée pour correspondre approximativement au sulfate d'alumine. La proportion d'alumine trouvée par cette méthode est d'environ 0.1 p. 100 plus élevée que celle trouvée par voie gravimétrique.

La quantité de SO^4H^2 libre est tout à fait différente de celle trouvée par la méthode de Berlstein et Grosset, dans laquelle l'acide libre est extrait avec de l'alcool après addition d'un très grand excès de sulfate d'ammoniaque. L'explication de cette différence tient probablement à ce que les aluns commerciaux ne sont pas toujours des substances homogènes et contiennent de l'acide libre d'une part et des sels basiques d'autre part, qui ne se combinent que lorsqu'on opère la solution. La méthode de Berlstein et Grosset donne probablement la quantité

d'acide libre présente dans le sel sec, mais non la quantité de ce même acide qui reste libre dans une solution du sel.

H. C.

Appareil à filtration chaude. — (*Chemist and druggist*, 1902, p. 601). — Cet appareil se compose d'un entonnoir E en verre cannelé, placé dans un entonnoir en porcelaine sans douille. Les deux entonnoirs sont assemblés au moyen d'un bouchon dans lequel passe la douille de l'entonnoir en verre ; on lute avec un mélange de glycérine et de litharge.



Il faut laisser durcir le lut pendant 24 heures, pour qu'il résiste à l'eau chaude. Un tube courbé en siphon G fait communiquer la chaudière F avec le fond de l'espace compris entre les deux entonnoirs, il plonge de 7 à 8 centimètres dans cet espace.

Un second tube H fait communiquer la partie supérieure de l'entonnoir avec le fond de la chaudière.

Au moyen du tube D, le réservoir C remplace l'eau évaporée.

Le liquide à filtrer est contenu dans le flacon A.

L'examen de la figure permet de se rendre facilement compte du fonctionnement de cet appareil.

A. D.

Méthode pour déterminer la solubilité des alcaloïdes. — M. R. A. HATCHER (*Americ. Journ. of pharm.*, 1902, p. 134). — On prend 0 gr. 1 de l'alcaloïde, qu'on malaxe avec de l'eau pour former une pâte molle, puis on ajoute de l'eau, de façon à obtenir un volume d'environ 9 cc. ; on ajoute alors une

quantité de SO^4H^2 normal suffisante pour convertir l'alcaloïde exactement en sulfate, puis de l'eau pour obtenir un volume total de 10 cc.

On prend plusieurs prises d'essai de 1 cc. de cette solution ; on les dilue avec de l'eau et on les additionne d'un léger excès d'une solution de soude normale ; la solubilité de l'alcaloïde est déterminée par la quantité du précipité obtenu.

Deux autres prises de 1 cc. de la liqueur primitive sont diluées approximativement d'après les indications données plus haut, l'une étant diluée un peu moins et l'autre un peu plus, de manière à obtenir, par addition de soude, une dilution qui donne un précipité et une autre qui n'en donne pas.

En opérant, d'après cette méthode, avec la cinchonine, on observe un précipité léger, si l'on ajoute de la soude normale en excès à une solution du sulfate contenant une partie d'alcaloïde pour 22.000 parties d'eau, mais aucun précipité lorsque la solution contient 1 partie de cinchonine pour 24.000 parties, et l'on peut en déduire la solubilité de l'alcaloïde comme étant égale à 1 partie pour 23.000 parties d'eau.

Appliquant cet essai à la morphine, dont la solubilité est égale à 1 pour 4.350, l'auteur a trouvé que, si l'on dilue des portions de 1 cc. et qu'on les additionne d'un léger excès d'alcali, un léger trouble est visible avec le liquide dilué à 43 cc., mais on n'observe rien lorsque cette dilution est à 44 cc. La solubilité, dans ce cas, est donc bien celle qui est connue et qui correspond à 1 partie pour 4.350 parties d'eau. H. C.

Essai de la digitale. — M. GORDON SHARP (*Pharmaceutical Journal,* 1902, I, p. 236). — Tous les tissus végétaux ou animaux contiennent un ferment. Les enzymes des végétaux séchés à la température ordinaire peuvent se conserver pendant plusieurs années, si la substance est mise à l'abri de l'humidité. Pour essayer les feuilles de digitale et savoir si elles contiennent un ferment actif, on introduit, dans deux fioles, 1 gr. d'amygdaline et 30 gr. d'eau à 37 degrés ; dans l'une des deux fioles, on ajoute 3 gr. de poudre de digitale ; après un contact de huit heures, à une température modérée, la fiole qui contient seulement de l'amygdaline ne doit pas présenter de changement appréciable ; celle qui renferme en même temps de la digitale exhale une forte odeur d'amandes amères, et une goutte de solution d'azotate d'argent, présentée à l'orifice de la fiole, se trouble par formation de cyanure d'argent.

La teinture de digitale ne doit pas réduire la liqueur de Fehling, même après une ébullition de quelques minutes. Une réduction indiquerait un commencement de décomposition des glucosides. Pour savoir si la teinture renferme des glucosides, on en évapore

une petite quantité à la température ordinaire, et l'on reprend par l'alcool ; la solution, bouillie avec un acide minéral, doit alors réduire la liqueur cupro-potassique. A. D.

Sur le sanatol. — M. E. HERFELDT (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 204). — D'après les essais faits à la station d'essais de Bonn, cette préparation aurait la composition suivante :

Environ 1 p. 100 de combinaisons analogues au phénol, crésol, etc. ;
2 p. 100 d'hydrates de carbone solubles dans l'éther ;
1 p. 100 de bases pyridiques ;
20 p. 100 d'acide sulfurique ;

et des quantités minimes d'acide sulfureux.

Ce produit peut donc rendre de bons services comme moyen de désinfection, dans les cas où sa forte teneur en acide sulfurique n'offre pas d'inconvénients. On a également recherché son degré d'activité en ce qui concerne le retard qu'il peut produire sur le développement des germes pathogènes ; on a obtenu des résultats satisfaisants à la dose de 0,5 p. 100 ; à 5 p. 100, la solution a une action destructive très nette. En ce qui concerne l'emploi du sanatol pour la conservation du fumier d'étable, l'auteur donne un avis défavorable, car cette pratique n'est pas rationnelle. E. S.

Détermination des substances assimilables contenues dans le sol. — MM. HALL et PLYMEN (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 298). — On n'a pas encore trouvé jusqu'ici un réactif permettant de déterminer la teneur d'un sol en éléments assimilables par les plantes. Les auteurs ont cherché à déterminer, dans un sol parfaitement connu, la teneur en acide phosphorique et en potasse assimilables. Ils ont utilisé, pour l'extraction, l'acide citrique à 1 p. 100 ou des solutions équivalentes d'HCl et d'acide acétique, une solution aqueuse saturée d'acide carbonique et une liqueur ammoniacale de citrate d'ammonium. Les phosphates et la potasse ne se dissolvent pas toujours de la même manière dans les acides dilués ; dans l'eau saturée d'acide carbonique, il s'en dissout généralement moins que dans les autres dissolvants. Dans tous les cas, les dissolvants dilués donnent des renseignements plus appropriés que HCl concentré sur les besoins du sol en éléments fertilisants. L'acide citrique à 1 p. 100 donne les résultats les plus concordants avec l'expérience, quoiqu'il y ait encore des écarts. E. S.

Dosage de l'ergotine dans l'ergot de seigle. — M. KELLER-FROMME (*Apotheker Zeit.*, 1902, p. 183). — 25 gr. d'ergot pulvérisé sont traités par l'éther de pétrole, qui enlève la

matière grasse; la poudre, dégraissée et séchée, est traitée par 100 gr. d'éther, puis, au bout de quelques minutes, par 20 gr. d'eau, qu'on triture avec 1 gr. de magnésie, et l'on agite énergiquement pendant une demi-heure.

On prend 80 gr. de la liqueur, qui correspondent à 20 gr. d'ergot de seigle, et on les abandonne au repos jusqu'à clarification; la solution limpide est agitée, dans un entonnoir à séparation, successivement avec 25, 15 et 10 cc. d'eau additionnée de 5 p. 100 d'HCl, les liqueurs chlorhydriques sont réunies et filtrées sur un petit filtre avec un peu de talc; on lave le filtre avec de l'eau; on alcalinise le filtratum par l'ammoniaque et l'on traite successivement par 30, 20 et 10 cc. d'éther; on réunit les liqueurs; on filtre et l'on reçoit dans un petit ballon exactement taré; on évapore l'éther; on reprend deux fois le résidu par un peu d'éther; on évapore finalement jusqu'à poids constant et l'on pèse.

Avant d'entreprendre le dosage, il est bon d'identifier l'ergotine de la façon suivante: on prend 1 gr. d'ergot pulvérisé et sec, 20 gr. d'eau et une goutte d'HCl.; 4 cc. de ce liquide, correspondant à 0,20 d'ergot, sont filtrés, alcalinisés par l'ammoniaque et traités par 10 cc. d'éther; le résidu de l'évaporation de l'éther est repris par l'acide acétique cristallisable renfermant une trace de protochlorure de fer; on ajoute alors SO^4H^2 sans mélanger; si l'ergot de seigle contient au moins 0,20 p. 100 d'ergotine, il se forme une zone de contact bleu intense. Pour une teneur moindre, la réaction n'est pas nette et le dosage est superflu.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Sur quelques dérivés azotés du bromal, par E. Vincent (thèse présentée pour le diplôme de pharmacien supérieur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon). — 1 brochure de 67 pages (Storck, éditeur, à Lyon). — L'auteur a obtenu et étudié un certain nombre de composés nouveaux, résultant de l'action du bromal sur divers composés azotés.

Le bromaluréthane, que Bischoff n'avait obtenu qu'à l'état amorphe, a été obtenu par l'auteur à l'état cristallisé.

Les combinaisons que le bromal forme avec l'antipyrine ont fourni à l'auteur l'occasion de faire quelques remarques intéressantes.

Il a établi que, des deux combinaisons du bromal avec l'antipyrine, la moins stable en solution aqueuse est la monobromalantipyrine. Dans le cas du chloral, c'est, au contraire, la dichloralantipyrine qui est dissociée; de plus, la cryoscopie a fourni à l'auteur la preuve de la dissociation totale de ces deux composés en solution aqueuse, ce qui explique le procédé de M. Bougault pour le titrage de l'antipyrine.

Précis de manipulations de pharmacie, par M. E. Gérard, professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille. — 1 vol. de 321 pages (Storck et Cie, libraires à Lyon). — Le livre que publie M. Gérard fait partie de la série de volumes qui constituent la *Bibliothèque de l'étudiant en pharmacie*, publiée sous la direction du Dr Hugounenq.

Dans toutes les Ecoles de pharmacie et dans les Facultés mixtes, les étudiants sont exercés à l'essai des médicaments. Pendant que M. Gérard a dirigé les travaux pratiques ayant pour but d'initier les élèves à ce genre de recherches, il a reconnu la nécessité de rassembler les procédés qui peuvent être employés pour contrôler rapidement et simplement la pureté des médicaments et pour déceler les falsifications dont ils peuvent être l'objet. Ces procédés ne sont généralement pas décrits dans les traités de chimie analytique, et M. Gérard a cru rendre service aux étudiants, ainsi qu'aux pharmaciens, en les réunissant en un volume.

Le *Précis de manipulations de pharmacie* de M. Gérard comprend quatre grandes divisions : 1° Essai des médicaments d'origine animale ou végétale ; dans ce chapitre, l'auteur passe en revue les substances les plus importantes et qui demandent à être soumises à un examen attentif ; 2° Essai des médicaments galéniques ; 3° Essai des médicaments métalloïdiques et minéraux ; 4° Essai des médicaments organiques. Cette dernière partie est la partie la plus importante, en raison du nombre toujours croissant des produits que la chimie organique fournit à l'art de guérir.

C. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Cours de l'Institut Pasteur. — Le cours et les manipulations du service d'analyses et de chimie appliquée à l'hygiène (3e année) commenceront en novembre.

Ce cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, médecins et chimistes industriels. — S'adresser, pour renseignements, à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot (service d'analyses).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne, L. BARNÉOUD & Cie,

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche de très petites quantités d'arsenic,

Par M. GABRIEL BERTRAND.

Pour caractériser les traces d'arsenic qui existent normalement dans l'organisme, j'ai dû perfectionner la méthode de recherche de ce métalloïde au point d'en retrouver un millième et même un demi-millième de milligramme. Je me propose d'indiquer ici les précautions qu'il faut prendre pour atteindre cette sensibilité.

Tout d'abord, l'arsenic doit être rassemblé dans un très petit volume de liquide. J'opère ordinairement avec des volumes tels qu'à la fin de l'opération il n'y ait pas plus de 30 à 60 cc. de liquide dans l'appareil producteur d'hydrogène. C'est par exception que ce volume atteint le double.

Il faut ensuite débarrasser l'appareil de toute trace d'oxygène ; sans cela, une partie ou la totalité de l'arsenic mis en liberté s'oxyde et passe à l'état d'acide arsénieux, beaucoup plus difficile et même impossible à apercevoir. On atteint aisément ce but en purgeant l'appareil, une fois monté et garni de zinc, avec un bon courant de gaz carbonique pur (1). Si l'on voulait purger avec l'hydrogène produit directement dans l'appareil, on serait conduit, à moins de manœuvres spéciales faciles à concevoir, à laisser dans celui-ci une quantité notable de liquide acide, qui diluerait d'autant la solution arsenicale. On gagne, d'ailleurs, beaucoup de temps en opérant comme je l'indique ; avec un bon courant d'anhydride carbonique, il suffit de quelques minutes pour obtenir une purge parfaite (2), ce qu'on ne pourrait faire en moins d'une heure avec l'anciienn technique. Quand l'appareil est bien purgé d'air, on verse sur le zinc 1 ou 2 gouttes de solution de chlorure de platine diluées dans 10 cc. environ d'acide sulfurique au 1/5, et l'on attend une dizaine de minutes avant d'introduire le liquide arsenical.

Comme tubes à analyse, il faut prendre des tubes de verre de petit diamètre et très finement étirés. Si l'on recherche, par exemple, des quantités notablement inférieures à 1/100 de milli-

(1) Comme on peut en trouver dans les bouteilles d'acide carbonique liquide. Le gaz que j'employais contenait 0,08 p. 100 d'oxygène.

(2) Au commencement de la purge, on sépare le tube à analyse, pour que le gaz passe plus facilement.

gramme, il est bon de prendre des tubes n'ayant pas plus de 1 millimètre de diamètre intérieur.

Après les avoir bien lavés à l'acide sulfurique chaud ou à l'eau régale, puis à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on les dessèche complètement; on les coupe d'une longueur telle que l'extrémité libre soit à 10 ou 15 centimètres de l'endroit où se formera l'anneau ; enfin, l'on étire cette extrémité très finement, sur plusieurs centimètres, pour éviter la diffusion de l'air dans leur intérieur, pendant l'opération. Faute de ce soin, des enduits très faibles d'arsenic deviennent invisibles en s'oxydant au fur et à mesure de leur production (1).

Il n'est pas nécessaire de chauffer le tube à analyse à une température plus élevée que le rouge naissant, ni même, semble-t-il, sur une grande longueur. Cependant, dans presque toutes mes expériences, j'employais une petite rampe de 20 centimètres de longueur, de préférence au bec Bunsen à flamme plate qui me servait antérieurement.

Il est utile de dessécher le courant gazeux, au sortir du flacon, en le faisant passer à travers une colonne d'ouate préalablement chauffée à 110-120 degrés. La cellulose ainsi déshydratée retient énergiquement la vapeur d'eau sans agir sur la composition du gaz.

Enfin, pour éviter l'étalement de l'enduit arsenical sur une trop grande surface du tube à analyse, ce qui arrive aisément avec les tubes capillaires à parois épaisses, il est bon de favoriser la condensation immédiate des vapeurs arsenicales, en entourant le tube, en un point convenablement choisi, d'un petit réfrigérant. Celui-ci se compose tout simplement d'une bande de papier à filtrer de 4 à 5 millimètres de largeur ; cette bande fait plusieurs fois le tour du tube et reçoit de l'eau, goutte à goutte, d'un petit réservoir placé au-dessus. L'excès d'eau s'écoule par l'extrémité libre de la bande, qui pend sur une longueur de 1 à 2 centimètres. L'enduit d'arsenic, rassemblé ainsi sur un très petit espace, ne risque plus d'échapper à l'observation. Avec des quantités de métalloïde supérieures à 1/100 de milligramme et des tubes à paroi mince, l'usage du petit réfrigérant n'est plus nécessaire.

En adjoignant toutes les précautions qui viennent d'être énu-

(1) Cette oxydation s'opère même assez vite à froid dans les tubes où l'on conserve les anneaux, si l'on n'a pas pris la précaution de sceller les tubes pleins d'hydrogène sec. A la place du dépôt noir, bien visible, du métalloïde, on n'a plus alors qu'une trace blanchâtre d'acide arsénieux, quelquefois imperceptible, même sur un fond noir.

mérées à celles décrites antérieurement par M. Arm. Gautier (1), on peut obtenir, avec 1/1000 de milligramme d'arsenic, un anneau noir, nettement visible, de plusieurs millimètres de longueur.

On comprend qu'avec un procédé de recherche aussi délicat, il soit très difficile de trouver des réactifs exempts d'arsenic. Cela est vrai surtout pour l'acide nitrique. Le plus pur que j'ai pu me procurer dans le commerce, et qui avait été préparé spécialement, donnait encore près de trois centièmes de milligramme de son poids de métalloïde par kilogramme. Il fut impossible de le débarrasser plus complètement par 3 distillations simples dans une cornue de verre. C'est seulement par 2 nouvelles distillations, en présence, chaque fois, de 1/10 de son poids d'acide sulfurique pur, qu'on put abaisser cette teneur à moins de 1/300.000.000, c'est-à-dire au point de ne plus trouver que 1/1000 de milligramme d'arsenic dans 300 grammes d'acide (2).

La méthode de destruction de la matière organique qui m'a donné les meilleurs résultats est celle de M. Arm. Gautier (2). Les modifications qu'on a récemment proposé de faire subir à cette méthode et qui mettent en jeu une grande quantité d'acide, sont mauvaises pour l'étude de l'arsenic normal de l'organisme. Comme j'ai pu m'en convaincre, en effet, par des expériences directes, comme on l'a vu, d'ailleurs, à propos de la purification des réactifs, il y a toujours des traces d'arsenic entraînées par les vapeurs acides, de sorte que les modifications proposées, qui conduisent à des solutions complètes de la matière organique, et qui paraissent très bonnes lorsqu'on recherche des quantités appréciables d'arsenic, ne valent plus rien pour des proportions infinitésimales du métalloïde.

En attaquant, par exemple, 50 grammes de foie de veau, additionnés de 1/100 de milligramme d'arsenic, par 10 grammes d'acide sulfurique et 45 d'acide nitrique, dans une première expérience ; par 50 grammes d'acide sulfurique et 200 d'acide nitrique, dans une seconde, on a obtenu un anneau représentant à très peu près la quantité d'arsenic introduite dans le premier cas, tandis qu'il n'y avait rien ou tout au plus une trace douteuse dans le second.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. VIII, *1876*, p. 384.
(2) L'examen de l'acide se fait en évaporant dans une capsule de porcelaine contrôlée 300 grammes de réactif, versés par portions, avec 20 grammes d'acide sulfurique pur. L'évaporation est poursuivie jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une quinzaine de grammes d'acide sulfurique ; on dilue dans 4 parties d'eau, et, après refroidissement, on introduit dans l'appareil de Marsh.
(3) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 60.

Au lieu d'acide nitrique seul, pour conduire l'attaque, j'ai trouvé préférable d'employer un mélange de 10 parties d'acide nitrique avec 1 d'acide sulfurique. Ce mélange pénètre mieux la masse charbonneuse et, n'étant pas aussi volatil que l'acide nitrique, il permet, vers la fin de l'attaque, de laver plus facilement les parois chaudes de la capsule. A part cette légère variante, on opère exactement d'après les indications de M. Arm. Gautier ; il y a un peu plus d'acide sulfurique dans le liquide d'extraction, mais cela ne présente aucun inconvénient.

Pour déceler des traces d'arsenic aussi minimes que celles indiquées plus haut, il ne faut introduire dans l'appareil de Marsh que des produits bien attaqués, exempts de matières organiques. Lorsque le précipité obtenu par l'action du gaz sulfhydrique donne, avec l'ammoniaque, une solution brune, chargée de quantités notables de matières organiques, on attaque le résidu laissé par l'évaporation de la solution ammoniacale exactement de la même manière que la matière primitive.

Lorsque la solution aqueuse, séparée par filtration d'un peu de produits humiques, est incolore ou presque incolore, on l'évapore à siccité, et le résidu, dissous dans l'acide sulfurique au 1/5, est versé dans le flacon producteur d'hydrogène. Si, au contraire, la solution aqueuse est fortement colorée en jaune, comme cela arrive quelquefois quand on n'est pas très exercé dans l'emploi de la méthode de destruction, il faut précipiter à nouveau l'arsenic par l'hydrogène sulfuré.

Recherche et dosage de l'extrait de châtaignier en mélange avec l'extrait de chêne,

Par M. Ferdinand Jean.

Nous avons constaté que, si l'on agite à froid une solution d'extrait de bois de châtaignier avec une solution d'acide iodique, une certaine quantité d'iode est mise en liberté, tandis qu'avec l'extrait de bois de chêne on n'observe rien de semblable. La réaction est également négative avec les solutions de québracho, de palétuvier, de mimosa, de sumac, de canaigre, de lentisque, de fustel et d'épine-vinette ; le campêche fait exception et met en liberté une faible quantité d'iode.

Les extraits de bois de chêne destinés à la tannerie étant fréquemment falsifiés avec l'extrait de châtaignier, il était intéressant d'arriver à déceler cette fraude, qui est pratiquée impunément ; car on n'a pas de procédé chimique permettant de la reconnaître.

Nous avons appliqué la réaction de l'acide iodique à la recher-cherche et au dosage de l'extrait de châtaignier en mélange dans l'extrait de chêne; on procède à la recherche quantitative en mélangeant, par retournements successifs, dans une boule à robinet, la solution d'extrait suspect avec une solution d'acide iodique et du sulfure de carbone; si le sulfure de carbone présente une coloration violette, on peut conclure à la présence de l'extrait de chataignier dans l'extrait examiné. Le sulfure de carbone peut être remplacé par le tétrachlorure de carbone, la benzine, le chloroforme, etc.

Pour déterminer la teneur d'un extrait tannique en extrait de châtaignier, on opère sur 2 ou 3 gr. d'extrait, dissous dans 50 gr. d'eau distillée, qu'on passe dans une boule à robinet ; on agite avec 5 gr. d'une solution d'acide iodique à 5 p. 100 et 5 gr. de sulfure de carbone dans un flacon bouché à l'émeri, et l'on renouvelle l'opération dans la boule jusqu'à ce que le sulfure de carbone ne se colore plus par addition d'acide iodique.

L'iode dissous dans le sulfure de carbone est ensuite titré par agitation dans le flacon avec une solution titrée d'hyposulfite de soude, qu'on ajoute jusqu'à disparition de la coloration rose. On peut aussi faire le titrage en ajoutant dans le flacon un peu de solution d'iodure de potassium ; le point final est alors indiqué par la décoloration complète du sulfure de carbone.

Sachant que 1 gr. d'iode mis en liberté correspond en moyenne à 6 gr. 25 d'extrait sec de châtaignier, à 16 gr. d'extrait à 25° Baumé et à 19 d'extrait à 20° Baumé, il est facile de calculer très approximativement la teneur d'un extrait tannique en extrait de châtaignier.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique.

Par M. de Molinari.

On trouve, dans le numéro d'octobre 1902 des *Annales de chimie analytique* (p. 393), l'analyse d'un article mentionnant un procédé volumétrique de dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates. Depuis 1895, j'emploie cette méthode, modifiée comme suit, de façon à la rendre applicable à toutes les substances phosphatées, et les milliers d'analyses que je possède montrent combien elle peut rendre de services là où l'on recherche en même temps la rapidité d'exécution et l'exactitude.

Réactifs. — 1° *Molybdate d'ammoniaque* : on dissout 90 gr. de molybdate d'ammoniaque cristallisé dans un peu moins d'un litre d'eau ; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque ; on com-

plète le volume ; on laisse déposer pendant 12 heures et l'on filtre ;

2° *Nitrate d'ammoniaque* : on emploie une solution saturée ;

3° *Acide nitrique*, de densité voisine de 1,4 ;

4° *Potasse caustique* : on étend à 1 litre 326 cc. 5 de potasse normale, bien débarrassée de toute trace de carbonate par l'eau de baryte ; 1 cc. correspond à 1 milligramme de Ph^2O^5 ;

5° *Acide sulfurique* : il doit avoir le même titre volume à volume que la potasse caustique ; on le prépare en étendant 326 cc. 5 d'acide normal à 1 litre ;

6° *Indicateur* : On dissout 1 gr. de phénolphtaléine dans 100 cc. d'alcool à 60°, et l'on emploie 0 cc. 5 de cette solution pour chaque titrage.

Méthode. — Superphosphates. — On prépare d'abord les solutions en traitant 2 gr. de superphosphate par l'eau, et l'on amène le volume à 250 cc.; le résidu de l'épuisement par l'eau est traité par 100 cc. de citrate d'ammoniaque alcalin (formule Pétermann (1), et l'on amène ensuite le volume de la liqueur à 250 cc. ; on prend 12 cc. 5 de chacune des solutions ci-dessus ; on ajoute 10 cc. d'acide nitrique additionné de son volume d'eau, 15 cc. de solution de nitrate d'ammoniaque et l'on dilue de manière à obtenir un volume de 70 cc. environ ; on fait bouillir pendant 10 minutes ; on *retire du feu* et l'on précipite l'acide phosphorique par 20 cc. de molybdate d'ammoniaque, ajouté en deux fois, par fraction de 10 cc. ; on laisse déposer pendant 10 minutes ; on filtre ; on lave 2 à 3 fois par décantation avec de l'eau distillée ; on jette le précipité sur le filtre, et l'on continue à laver jusqu'à ce que le filtratum n'ait plus de réaction acide (il ne faut jamais toucher les parois du verre avec l'agitateur pendant la précipitation) ; on place ensuite le filtre et son contenu dans le verre qui a servi. et l'on verse la solution alcaline (potasse caustique), jusqu'à ce que le précipité soit totalement dissous ; on délaie parfaitement le filtre avec un peu d'eau ; on ajoute l'indicateur, et l'on titre au moyen de l'acide sulfurique, en laissant couler celui-ci goutte à goutte ; on retranche le volume d'acide employé du volume de potasse ; la différence donne directement la teneur en acide phosphorique, chaque

(1) Ce citrate s'obtient en dissolvant 500 gr. d'acide citrique dans l'ammoniaque à 0,92, jusqu'à réaction neutre (il faut environ 700 cc.) ; on amène la concentration du liquide refroidi à la densité de 1,09 à 15 degrés, en ajoutant de l'eau ; on ajoute ensuite, par litre, 50 cc. d'ammoniaque à 0,92 ; on agite et l'on filtre.

centimètre cube représentant 1 p. 100 d'anhydride phosphorique lorsqu'on opère sur 0 gr. 1 de matière.

Scories de déphosphoration. — On prélève 10 cc. de la solution (5 gr. dans 500 cc.) ; on neutralise par l'ammoniaque, jusqu'à formation d'un précipité persistant ; on ajoute 10 cc. d'acide nitrique additionné de son volume d'eau, 15 cc. de nitrate d'ammoniaque et une quantité d'eau suffisante pour avoir un volume d'eau de 70 cc. environ; on chauffe jusqu'à l'ébullition ; on *retire du feu*, et, après quelques instants, on ajoute 5 cc. de solution molybdique ; on agite légèrement ; on laisse déposer pendant une minute ; on verse de nouveau 10 cc. de molybdate ; on agite ; on laisse déposer pendant 10 minutes, et l'on continue comme précédemment.

Phosphates. — La précipitation se fait dans les mêmes conditions que pour les scories ; on ajoute, en plus, 10 cc. de citrate d'ammoniaque formule Pétermann, et l'on précipite l'acide phosphorique au moyen de 40 cc. de molybdate d'ammoniaque, par fraction de 20 cc.

Superphosphates (acide phosphorique soluble dans l'eau). — La précipitation se fait dans les mêmes conditions que pour les phosphates.

Engrais composés. — Même méthode que pour les superphosphates.

Nouvelle réaction pour la recherche du formol,

Par MM. le Dr MANGET, pharmacien major de 1re classe, et MARION, ingénieur.

L'emploi du formol se généralisant de plus en plus pour la conservation des substances alimentaires, les chimistes se sont efforcés de trouver des procédés susceptibles de caractériser facilement sa présence.

Dans la plupart de ces procédés, on agit sur le produit de la distillation, effectuée en présence de l'acide sulfurique :

Schiff emploie le bisulfite de rosaniline ; Vitali, le chlorhydrate de phénylhydrazine ; Trillat, un mélange de diméthylaniline, d'acide acétique et d'oxyde de plomb ; Denigès, une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux ; Arnold et Mentzel traitent directement, en milieu alcoolique, par un mélange de phénylhydrazine, de perchlorure de fer et d'acide sulfurique.

Notre procédé a l'avantage de permettre d'opérer directement sur la substance suspecte et d'être plus simple, tout en étant aussi sensible. On opère de la manière suivante :

Recherche du formol dans le lait. — Saupoudrer légèrement la surface du lait avec de l'amidol ou du diamidophénol et observer après quelques secondes ; le lait normal, carbonaté ou boraté, développe une coloration saumon ; le lait formolé, une coloration jaune serin caractéristique.

Recherche du formol dans la gelée de viande. — Pour la gelée de viande employée en charcuterie, prélever dans un tube un peu de bouillon rendu liquide, et ajouter quelques cristaux d'amidol ; agiter ; le bouillon formolé développe une coloration jaune, virant au jaune sale par addition d'une goutte d'ammoniaque. Le bouillon non formolé donne une coloration brun rosé, virant au bleu dans les mêmes conditions.

Dosage du lactose dans le lait,

Par M. G. Patein.

Le *lactose* ou *sucre de lait* est un des éléments caractéristiques du lait ; c'est la forme, et la forme unique, sous laquelle existent les *hydrates de carbone* contenus dans ce liquide.

La teneur du lait en lactose n'est pas la même chez les différents mammifères, mais, pour chaque espèce, elle ne varie que dans de faibles limites, et le dosage de ce sucre est un des moyens qui contribuent à renseigner sur l'origine du lait, aussi bien que sur le mouillage que ce liquide aurait pu subir.

Les procédés qui ont été indiqués pour doser le lactose dans le lait se divisent en deux groupes : les uns, *pondéraux* ou *volumétriques*, utilisent la réduction des *liqueurs cuivriques* ; les autres ont recours au *polarimètre*. Or, il arrive souvent que, pour un même lait, les résultats donnés par le saccharimètre et par les procédés chimiques ne sont pas identiques ; la différence entre les deux chiffres obtenus est des plus variables et peut atteindre jusqu'à 10 gr. par litre. On a cru pouvoir expliquer de tels écarts, soit en admettant dans le lait la présence de plusieurs sucres, soit en accusant le volume occupé, dans les liquides examinés, par le coagulum caséino-graisseux ou le précipité produit par les agents chimiques ajoutés pour la défécation ; on a même indiqué des corrections pour arriver à l'identité des résultats. La vérité, ainsi que nous allons le montrer, c'est que, tandis que le dosage *chimique* est généralement exact, le procédé *saccharimétrique* exige que la solution soit absolument privée des corps étrangers qui agissent sur la lumière polarisée ; or le *sous-acétate* et l'*acétate de plomb*, employés jusqu'ici, donnent à cet égard une fausse sécurité et, dans la généralité des cas, lais-

sent en solution une quantité variable, quelquefois très petite, d'autres fois plus considérable, de *matières albuminoïdes* dont le *pouvoir lévogyre* neutralise une partie du *pouvoir dextrogyre* du lactose, en sorte que la déviation observée est diminuée et le résultat obtenu trop faible.

Prenons, en effet, un lait rendu parfaitement homogène par agitation et mesurons-en 50 cc. dans trois éprouvettes graduées ; ajoutons ensuite, dans la première de ces éprouvettes, 10 cc. du *réactif nitromercurique* dont nous avons donné la formule, M. Dufau et moi (1) ; dans la seconde, 10 cc. de la *solution d'acétate neutre de plomb* préparée selon la fortune de Courtonne, et, dans la troisième, 10 cc. de *sous-acétate de plomb* ; complétons enfin, dans chaque éprouvette, le volume de 100 cc. avec de l'eau ; nous avons ainsi trois échantillons de lait étendu de son volume d'eau ; agitons-les fortement, à plusieurs reprises, avec une baguette de verre, et, après quelques instants de repos, filtrons-les. Les trois liquides filtrés sont d'une limpidité parfaite, et aucun ne précipite par l'addition de quelques gouttes du réactif déféquant par lequel il a été primitivement traité ; chacun de ces réactifs a donc été employé en quantité suffisante et a produit tout l'effet utile qu'on en pouvait attendre. Si l'on examine les trois liquides au polarimètre, on constate que le premier, qui est absolument *incolore*, produit une déviation *constamment supérieure* à celle que produisent les deux autres, qui, d'ailleurs, ne sont pas aussi parfaitement incolores que le premier ; la différence, qui varie avec les échantillons examinés, peut aller de *deux dixièmes* de degré saccharimétrique à *un* degré et *même plus*.

Pour reconnaître si cette différence est due à l'excès du *sel plombique* resté en solution, nous avons précipité le plomb par le sulfate ou le carbonate de soude, porté le volume au double et filtré. Les résultats obtenus au polarimètre, après cette précipitation, ont toujours été rigoureusement la moitié de ceux qu'on avait observés avant le dédoublement du liquide. La présence du sel de plomb n'a donc pas d'influence ; ce n'est pas à elle qu'il faut attribuer l'écart observé, mais à la présence, dans la solution, d'une partie des *matières albuminoïdes* que l'acétate et le sous-acétate de plomb sont impuissants à précipiter entièrement, et il est très facile de le démontrer. Il n'y a, d'une part, qu'à ajouter aux liquides déféqués par l'acétate ou le sous-acétate de plomb de l'*acide azotique*, pour reconnaître la présence de ces matières albuminoïdes ; d'autre part, il n'y a qu'à les additionner

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 128.

de nitrate acide de mercure pour voir, après filtration, la déviation polarimétrique augmenter et pour obtenir des résultats qui concordent avec ceux que donne le lait primitivement traité par réactif nitromercurique.

Il résulte de ce qui précède que, si l'on dose dans un lait le lactose au polarimètre, il faut, pour avoir la certitude d'éliminer la totalité des matières albuminoïdes, opérer de la façon suivante : mesurer 50 cc. de lait, ajouter 10 cc. de réactif nitromercurique, compléter avec de l'eau le volume de 100 cc., agiter suffisamment et filtrer. On emploiera un tube saccharimétrique dont l'intérieur est en verre. Nous avons toujours trouvé ainsi, pour le lait de vache examiné, des chiffres variant de 12° saccharimétriques à 12°5 ; soit, en prenant le coefficient 2 gr. 07, de 24 gr. 84 à 25 gr. 87, et, en multipliant par 2, puisque le lait a été dédoublé, de 49 gr. 68 à 51 gr. 74 par litre.

Si l'on n'a, comme échantillon, qu'une petite quantité de lait, ainsi que cela peut arriver pour le lait de femme, et si l'on désire faire également le dosage volumétrique du lactose, on peut utiliser le petit lait qui reste après le dosage du beurre par le procédé Adam ; on opère, dans ce cas, de la façon suivante : le lactosérum, séparé de la solution éthéro-alcoolique du beurre, ainsi que l'eau de lavage, sont recueillis dans une éprouvette graduée de 50 cc. ; le volume total de ces deux liquides ne doit guère dépasser 40 cc. ; on y ajoute *5 centimètres cubes* de réactif nitromercurique ; on agite vivement à différentes reprises et on laisse reposer ; il se forme un abondant précipité blanc, surmonté d'un liquide limpide et très acide ; on ajoute alors goutte à goutte, et en agitant fortement, de la *lessive de soude étendue de trois fois son volume d'eau*, jusqu'à ce que la réaction au tournesol ne soit plus que *très légèrement acide* (il faut pour cela de 15 à 20 gouttes) ; on complète le volume de 50 cc. avec de l'eau distillée, et l'on filtre. On a ainsi une solution parfaitement incolore et limpide de lactose, correspondant au lait amené *à 5 fois son volume primitif*, absolument débarrassée de matières albuminoïdes et ne contenant plus que des traces de *mercure*, si la neutralisation a été *suffisante, tout en n'atteignant pas l'alcalinité* ; il faut, en effet, opérer l'examen polarimétrique en liqueur *neutre* ou *acide*, le pouvoir rotatoire du lactose étant plus faible en solution alcaline. On procède à cet examen en employant un tube de cuivre doublé de verre intérieurement ; nous avons trouvé ainsi, pour nos échantillons de lait, des déviations variant de 4°8 à 5° saccharimétriques, soit 9 gr. 93 et 10 gr. 35 et, par conséquent, 49 gr. 68 et 51 gr. 75 de

lactose par litre, c'est-à-dire des chiffres identiques à ceux que l'on obtient en opérant directement avec le lait.

La solution qui vient de servir ainsi au dosage polarimétrique va servir maintenant au dosage volumétrique à l'aide de la liqueur de Fehling. Pour cela, on en mesure 20 cc. dans une petite éprouvette graduée; on y ajoute 1 ou 2 gouttes de la solution de soude étendue; on complète le volume de 40 cc. avec de l'eau et l'on agite vivement; la liqueur est ainsi *rendue légèrement alcaline*; au bout de quelques minutes, elle est limpide et laisse déposer un *précipité blanc floconneux,* formé par les dernières traces de sel mercuriel qui étaient restées en solution; on filtre et l'on procède au dosage à l'aide de la liqueur de Fehling comme dans le cas général. En opérant avec la liqueur de Fehling normale, contenant 34 gr. 64 de *sulfate de cuivre* par litre, telle par conséquent que *100* cc. correspondent à *0* gr. *675* de lactose, nous avons trouvé, pour les échantillons de lait examinés, des résultats variant entre 13 cc. et 13 cc. 6 de solution lactosée pour réduire 10 cc. de liqueur de Fehling, c'est-à-dire de 51 gr. 92 à 49 gr. 63 de lactose par litre. Les chiffres obtenus par les deux procédés, volumétrique et polarimétrique, sont donc suffisamment concordants.

Nous conclurons de ce qui précède que, pour le dosage polarimétrique du lactose dans le lait, il faut éliminer entièrement les matières albuminoïdes, et *qu'on n'est certain d'obtenir ce résultat qu'en employant le nitrate acide de mercure*; ce réactif devra donc être substitué à l'acétate et au sous-acétate de plomb. Si l'échantillon traité par le nitrate mercurique ne doit servir qu'à l'examen polarimétrique, il sera inutile de le neutraliser par la soude; si, au contraire, on veut le doser ensuite à la liqueur de Fehling, il faut le neutraliser comme nous l'avons indiqué, afin d'éliminer absolument le mercure qui fausserait le dosage. Pour l'examen polarimétrique, il faut toujours employer un tube en cuivre doublé de verre intérieurement.

Par ce qui précède, on voit que la méthode au nitrate de mercure ne présente aucune difficulté ni aucune complication. Il suffira de l'avoir appliquée plusieurs fois pour opérer ensuite avec la plus grande rapidité.

J'ai essayé l'*acide trichloracétique* pour la défécation du lait; si intéressants que m'aient paru les résultats, ils ne m'ont pas donné toute satisfaction, et je ne crois pas utile de les mentionner.

De l'ordre dans lequel il conviendrait d'effectuer les manipulations les plus usuelles qui constituent l'analyse des urines, en vue du diagnostic,

Par M. H. Taffe.

Les différentes opérations s'effectuant dans les analyses d'urines peuvent se grouper ainsi :

1° Caractérisation et évaluation des éléments ou des composés définis dont la présence est réputée normale ;

2° Recherche et évaluation des composés anormaux ;

3° Interprétation des résultats.

Le nombre des composés ou des éléments réputés anormaux que toutes les urines renferment augmentant avec la précision des méthodes de recherche, on peut poser en principe que l'urine normale contient tous les corps qu'on a rencontrés dans ce liquide, soit à l'état de santé, soit à l'état pathologique. La recherche de ces constituants se confond donc sensiblement avec leur dosage, à moins que la dite recherche ne s'exécute par les procédés grossiers qui constituent l'essai, non l'analyse, deux choses que le grand public ne sait pas différencier.

L'analyse chimique, laquelle ne saurait guère être véritablement complète pour un liquide aussi complexe, se ramène, par suite, à un certain nombre de dosages dont il convient d'apprécier l'opportunité *relative dans la généralité des cas*, comme aussi dans certaines circonstances mieux déterminées, en s'aidant, pour cela, non seulement de l'appréciation de l'urgence ou de la fréquence de leur indication, mais aussi d'autres considérations plus réellement chimiques : *durée* et *facilité* de dosage dans un laboratoire ordinaire, *précision* dont il est susceptible, signification plus ou moins grande attachée à des variations de quantité, influence du régime et des autres facteurs particuliers au malade.

Une sélection, ou plus exactement une coordination rapide, s'impose donc au début de toute analyse envisagée autrement que comme une vulgaire opération commerciale, aussi bien lorsque le chimiste analyste est livré à lui-même, faute d'indications auxquelles il peut difficilement *a priori* suppléer, que s'il a charge de résoudre un simple doute du médecin ou de surveiller la marche d'une affection déterminée. Dans cette dernière alternative, la limitation raisonnée du travail chimique aux seules données véritablement utiles, en provoquant un plus grand nombre d'analyses, sera toute à l'avantage et du sujet immédiatement intéressé et de l'ensemble des connaissances sémiologiques.

Pour réaliser cette coordination, la collaboration étroite et

soutenue du médecin et du chimiste n'est pas de trop, car, si l'analyste est rarement doublé d'un médecin, la plupart des cliniciens, sans pour cela se cantonner exclusivement dans la clinique, sont forcément amenés à délaisser le laboratoire chimique.

Nous proposons donc d'attacher à chacun des constituants de l'urine une série de valeurs qui seraient fonction de l'utilité et de l'importance de son évaluation, de la rigueur nécessaire ainsi que de l'exactitude dont est susceptible chaque dosage, de la lenteur et autres difficultés qui en éloignent ou raréfient l'exécution (ces dernières difficultés se traduisant, dans la généralité des cas, par une augmentation de dépenses, laquelle se répercute fatalement sur la face scientifique de la question).

Il suffit ensuite de dresser un tableau méthodique de ces valeurs et de leur produit pour chaque corps considéré, pour saisir d'un coup d'œil l'ordre dans lequel doit être analysée l'urine pour chaque cas déterminé. Nous ne verrons plus alors le chimiste, livré à ses seules inspirations, recourir, tout d'abord, à la liqueur de Fehling pour rechercher les sucres réducteurs, réaction bien significative, mais très délicate à bien conduire (à telle enseigne que les travaux de tel savant autorisé sont peu de mois après sapés par ceux de tel autre non moins accrédité) et, en tout cas, assez rarement nécessaire, ou bien caractériser l'acide urique du dépôt rouge briqueté de l'échantillon, enfin terminer cette analyse par l'échauffement du dit liquide, filtré et additionné ou non de quelques gouttes d'acide nitrique, dans un tube à essai et conclure à la présence de l'albumine s'il se produit un louche dû assez souvent à un début de précipitation des phosphates terreux, ou encore s'étendre complaisamment sur la constatation par le microscope des cristaux si frappants d'oxalate de chaux ou de phosphates dont la présence dans les états physiologiques est si grandement influencée par l'ingestion d'aliments végétaux ordinaires.

Si l'on considère, au contraire, le tableau dont il est question plus haut et que chaque opérateur aura à cœur de modifier *fréquemment*, suivant son expérience personnelle, on verra que le chlore total, que l'acide phosphorique préformé, corps minéraux dont le dosage peut être fait en peu d'heures et dans un laboratoire modeste avec une rigueur véritablement scientifique, dont, par conséquent, la signification, fruit d'une expérience prolongée, n'a rien à craindre du progrès qui érige tant de vérités de la veille en erreurs du lendemain, dont enfin les variations, envisagées largement et par rapport aux normales moyennes, on

envisagées minutieusement les unes par rapport aux autres et à de courts intervalles, ont une grande importance sémiologique, ne le cèdent en rien aux sucres réducteurs et à l'acide urique total ; on y verra aussi que le dosage de l'azote total doit se substituer ou mieux se joindre à celui de l'azote de l'urée (ou des corps se comportant comme urée en présence de l'hypobromite très alcalin) toutes les fois qu'on a 1 heure ou 2 devant soi.

L'influence considérable que les causes les plus subtiles font subir à l'acidité totale apparemment libre (au tournesol comme à la phénolphtaléine) empêchent d'attacher à ces dosages si faciles, et partant si séduisants, l'intérêt qu'ils paraissent présenter de prime abord. D'ailleurs, ces dosages, qui ne sont que des résultantes, quelque chose comme des sommes algébriques de forces diverses ou opposées et qui en ont les inconvénients, étant surtout fonction de la saturation de l'acide phosphorique, et accessoirement de celle des urates et des hippurates, il vaut mieux doser pondéralement l'acide phosphorique minéral total et ensuite, toujours par la balance, la chaux totale. A la rigueur, le dosage pondéral des phosphates terreux, simplement précipités par la potasse ou la soude et entraînant toutes les terres (avec une forte dominante de chaux), donne, par le calcul, une indication utile sur la chaux totale.

(En nombres ronds, le poids total des phosphates terreux doit être voisin et à peine inférieur à la moitié du poids de l'acide phosphorique préformé total, lequel est, pour l'homme adulte de notre pays, de 1/30000 de son poids).

Les vins concentrés,

Par M. X. Rocques.

On sait que la concentration des vins a été l'objet de récents travaux et que divers appareils ont été imaginés pour effectuer cette opération. J'ai eu l'occasion de concentrer, au moyen de l'appareil de MM. Baudouin et Schribaux, plusieurs sortes de vins rouges et blancs. Dans les différentes opérations que j'ai faites, j'ai soigneusement vérifié les rendements et j'ai analysé ensuite comparativement les vins témoins et les vins concentrés. Afin de rendre les analyses plus comparables, j'ai d'abord effectué le dosage de l'alcool sur le vin témoin et sur le vin concentré. J'ai ensuite ramené par dilution le vin concentré au titre alcoolique du vin témoin, et ce sont les deux vins présentant le même titre alcoolique que j'ai soumis à l'analyse.

J'ai, d'abord, constaté, dans les diverses opérations que j'ai

faites, qu'il n'y avait pas eu de perte appréciable d'alcool. En effet, le taux de concentration du vin, calculé en prenant comme base le degré alcoolique des vins, avant et après concentration, concorde d'une manière très sensible avec le rendement obtenu.

J'ai opéré dans des conditions telles que le vin fût concentré à peu près de moitié, et voici quels ont été les rendements obtenus :

Rendement obtenu p. 100 de vin employé	Taux de concentration calculé d'après le degré alcoolique
53	54.3
55.5	56.1
44	43.8
54	54.9

Je ne crois pas utile de donner ici tous les résultats obtenus en analysant ces divers vins. Je me bornerai à donner les analyses d'un vin rouge du Midi, titrant 9°3 d'alcool et amené par concentration au titre alcoolique de 17°1. Les autres vins m'ont donné des résultats à peu près analogues.

	Vin type	Vin concentré	Vin concentré ramené par dilution au degré alcoolique du vin type
Alcool	9°3	17°1	9°3
Extrait sec à 100 degrés	16.80	28.09	15.36
Extrait dans le vide	22.00	37.80	20.44
Sucre réducteur	1.38	2.62	1.43
Tartre (dosage direct)	2.08	1.11	0.64
Tartre correspondant à l'acide tartrique total	2.73	2.34	1.28
Tartre correspondant à l'alcalinité des cendres	2.20	1.77	0.95
Cendres totales	2.64	3.16	1.88
Cendres insolubles dans l'eau	0.54	1.04	0.57
Alcalinité des cendres (en carbonate de potasse)	0.81	0.64	0.35
Chlorure de sodium	0.06	0.11	0.06
Sulfate de potasse	0.91	1.65	0.90
Acidité en SO^4H^2 totale	4.26	6.31	3.45
Acidité en SO^4H^2 fixe	3.14	5.35	2.87
Acidité en SO^4H^2 volatile	1.12	0.96	0.58

J'ai examiné les vins rouges au point de vue de leurs matières colorantes, celles-ci ne semblent subir aucune altération ; les vins témoins, ainsi que les vins concentrés ramenés au titre alcoolique des vins témoins, présentent au colorimètre la même teinte et la même intensité colorimétrique,

Si l'on compare la composition des vins concentrés à celle des

vins témoins, on constate que la concentration a eu, comme résultat, de produire une précipitation de tartre et d'éliminer une partie des acides volatils.

La précipitation du tartre était facile à prévoir ; elle est très notable ; l'élimination du tartre se manifeste, à l'analyse, non seulement par la diminution du chiffre du tartre, mais aussi par la diminution de l'extrait, des cendres et de l'acidité.

Quant aux acides volatils, ils ont été éliminés dans la proportion de 50 p. 100.

La dégustation est favorable aux vins concentrés. Ceux-ci sont droits de goût et bien fruités ; ils ont de l'analogie avec les beaux vins corsés d'Espagne et d'Italie. Lorsqu'on déguste comparativement les vins témoins et les vins concentrés, ramenés par dilution au degré des vins témoins, on ne constate pas une très grande différence entre les deux sortes de vins. Néanmoins, les vins préparés avec les concentrés sont plus plats ; on y perçoit un très léger goût de cuit.

Si l'on se borne, comme le conseillent MM. Baudouin et Schribaux, à utiliser la concentration pour enrichir les vins faibles, on obtiendra, j'en suis convaincu, des résultats excellents.

Dosage du gluten humide dans les farines,

Par M. Marcel Arpin.

(Suite et fin) (1)

Influence de la durée du malaxage.

Enfin, si, au lieu d'arrêter le malaxage du pâton aussi exactement que possible, dès que l'amidon s'est échappé, comme on doit le faire, on vient à continuer ce malaxage au-delà de cette limite, pendant cinq minutes par exemple, on constate des différences qui, ainsi que le montre le tableau ci-après, oscillent entre 2 et 2,5 p. 100 de gluten humide, et 0,6 à 0,9 p. 100 de gluten sec.

Il est donc de la plus grande importance de savoir arrêter le malaxage au *moment précis* où tout l'amidon est séparé, pour ne pas s'exposer à dissoudre des quantités relativement considérables de gluten.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 325 et 376.

Durée normale du malaxage du pâton.

	A Gluten p. 100		B Gluten p. 100	
	humide	sec	humide	sec
	25.41	8.04	25.29	8.01
	24.69	8.04	25.56	8.13
	25.68	8.16	25.02	8.07
Moyenne	25.26	8.08	25.29	8.07
Ecart pour chacun............	0.99	0.12	0.54	0.12

Ecart entre les deux opérateurs : 0.87 et 0.15.

Durée exagérée du malaxage du pâton (5 minutes).

	22.95	7.26	23.70	7.66
	22.68	7.20	23.28	7.41
	22.77	7.17	22.74	7.21
Moyenne	22.80	7.21	23.24	7.44
Ecart pour chacun............	0.27	0.09	0.96	0.40

Ecart entre les deux opérateurs : 1.02 et 0.49.

Récapitulation.

Moyennes				
Durée normale...............	25.26	8.08	25.29	8.07
Durée exagérée.........	22.80	7.21	23.24	7.44
Perte en gluten	2.46	0.87	2.05	0.63

* *
*

Pour compléter ce travail, après avoir fait une longue critique du dosage du gluten et avoir condamné le procédé encore en usage aujourd'hui, il n'est que juste, il me semble, d'indiquer un moyen plus moderne pour le remplacer et de montrer, en même temps, quels résultats exacts on peut obtenir par le dosage de l'azote, que je préconise.

Pour fixer immédiatement le lecteur par des chiffres, j'ai tenu à mettre sous ses yeux le tableau suivant, dont les nombres sont fournis par l'analyse du *même échantillon de farine* que celui qui nous a servi jusqu'ici. Comme pour les opérations précédentes, nous avons fait chacun trois dosages.

L'azote a été déterminé par la méthode de Kjehldahl, en y apportant les modifications indiquées par M. Maquenne.

Les matières azotées représentant la quantité *totale* du gluten

sont calculées en multipliant la teneur en azote par le coefficient 6,25, spécial au gluten.

	A		B	
	Azote p. 100	Matières azotées p. 100	Azote p. 100	Matières azotées p. 100
	1.446	9.06	1.481	9.26
	1.475	9.22	1.475	9.22
	1.460	9.13	1.468	9.18
Moyenne	1.460	9.13	1.474	9.22
Ecart pour chacun.....	0.029	0.19	0.013	0.06

Ecart entre les deux opérateurs : en azote 0.035 p. 100 ; en matières azotées 0.20 p. 100.

On voit que l'écart qui sépare les deux opérateurs est compris dans des limites étroites, 0,2 p. 100 en matières azotées.

Si l'on ajoute qu'aucune cause ne vient influencer les résultats de ce dosage, en dehors de l'habileté et des soins qu'apporte le chimiste dans ses manipulations, on conclura avec raison que lé dosage de l'azote est le seul qui devrait être pratiqué lorsqu'il s'agit de fixer une limite minima rigoureuse pour l'admission dans les marchés de farines.

Cette manière de faire fournit des richesses plus grandes que le procédé de dosage du gluten suivi généralement, car elle ne comporte pas de déperdition.

L'écart qui existe entre les chiffres trouvés par l'un ou l'autre procédé est toujours de 1 à 1,5 p. 100 en plus en faveur du dosage de l'azote, ce qui fait supposer nécessairement que, pendant le malaxage du pâton, il peut se dissoudre de 1 à 1,5 p. 100 de matières azotées, de gluten probablement, car rien n'est venu montrer jusqu'ici que les matières azotées qui sont considérées comme solubles dans la farine, ne sont pas du gluten qui se dissout. Cette question, d'ailleurs fort délicate, est loin d'être complètement élucidée. Dans tous les cas, même en admettant que la farine contienne de petites quantités d'une matière azotée soluble autre que le gluten, l'albumine par exemple, cette matière azotée possède un pouvoir nutritif certainement équivalent à celui du gluten et doit être comptée avec lui. C'est un avantage de plus à l'actif du dosage de l'azote.

Conclusions.

De l'ensemble du travail que je viens d'exposer on peut conclure que les causes qui influent sur les résultats fournis par le dosage du gluten humide sont multiples.

La température des mains de l'opérateur, leur degré de siccité, produisent des écarts qui peuvent atteindre 2 p. 100. D'autre part, les mains très sèches donnent toujours des résultats moins réguliers que des mains un peu humides.

La température de l'eau employée pour le malaxage du pâton a une action très marquée. Le pourcentage du gluten humide augmente au fur et à mesure que la température de l'eau s'élève ; le gain est de 2,5 p. 100 pour les températures extrêmes de 5 et de 35 degrés.

Le temps de repos du pâton fournit une augmentation de gluten humide qui va croissant pendant 4 heures, limite à laquelle elle atteint son maximum, 1,5 p. 100 pour le cas actuel. Dans la première demi-heure, elle est déjà de 0,5 pour 100 environ.

Le poids du gluten sec ne varie pas.

La composition de l'eau modifie également le pourcentage, suivant qu'on utilise une eau plus ou moins chargée de sels. L'écart est de 4,5 p. 100 en plus entre les chiffres provenant de l'emploi de l'eau distillée et ceux fournis par l'eau à 141 degrés hydrotimétriques. Le gluten humide augmente parallèlement avec la richesse saline de l'eau. De 21 à 140 degrés hydrotimétriques, le poids du gluten sec reste constant. Le gain en gluten est donc fictif et n'est en réalité qu'une simple hydratation de la matière azotée.

La durée du malaxage influe aussi sur le pourcentage du gluten humide. Si l'on prolonge cette durée de cinq minutes après le moment précis où l'on aurait dû l'arrêter, il se produit une diminution de 2,5 p. 100 dans la teneur en gluten humide.

Le dosage du gluten sec présente de grands avantages sur celui du gluten humide, mais il n'est pas exempt de défauts.

Le dosage de l'azote est le seul procédé scientifique et vraiment exact qui permette de fixer des limites rigoureuses pour l'achat ou la vente des farines suivant la richesse en gluten.

*
* *

Je termine ici cette note, qui est un long réquisitoire contre le dosage du gluten humide dans les farines.

Jusqu'ici, personne, à ma connaissance du moins, n'avait publié une étude complète de la question. Un pareil travail n'avait pas sans doute paru nécessaire, tant l'opinion de tous les savants est fixée sur la valeur du procédé. Mais, à côté des savants, il y a un public intelligent et éclairé qui a le droit de comprendre et de savoir ce que valent les méthodes dont il est tributaire. C'est pour

ce public, et avec le désir de lui faire partager ma conviction, que j'ai entrepris le travail que je publie aujourd'hui.

Les chiffres que je donne ont été déterminés, avec l'attention la plus grande et les soins les plus minutieux, par deux chimistes expérimentés. J'ai de plus, en agissant ainsi, condensé en quelques tableaux les observations que j'ai faites maintes fois au cours d'une carrière chimique déjà longue et consacrée tout particulièrement à l'analyse des produits de la mouture.

La lecture de cette note montre, avec la plus grande netteté, le contraste qui existe entre les résultats fournis par le dosage du gluten humide et ceux obtenus par le dosage de l'azote.

D'une part, on obtient des chiffres capricieux ou faux ; de l'autre, on arrive à des résultats réguliers et exacts, qui sont les seuls, je le répète, pouvant servir de *limite rigoureuse* pour l'acceptation des farines dans les transactions commerciales.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse des sulfites et des hyposulfites de soude. — MM. CLICQUES et GESCHWIND (*Revue générale de chimie* du 13 juillet 1902, p. 257). — L'auteur applique les méthodes classiques de dosage de l'acide sulfureux aux sulfites et hyposulfites du commerce, en y apportant certaines modifications.

I. *Analyse d'un sulfite neutre.* — Les sulfites commerciaux renferment, en général, du sulfite, du carbonate et du sulfate de soude.

a) Le dosage de l'acide sulfureux est simple et précis. On titre avec une liqueur d'iode N/10, dont 1 cc. représente 0 gr. 0063 de sulfite SO^3Na^2 ou 0 gr. 0032 d'acide sulfureux.

b) *Dosage du carbonate.* — En traitant une solution de sulfite neutre par un acide, celui-ci s'empare de la moitié de la base du sulfite, en même temps qu'il y a formation de bisulfite. On peut donc titrer une solution de sulfite soit avec l'iode N/10, soit avec SO^4H^2 N/10. Si le sulfite renferme du carbonate, le titre acidimétrique donne la totalité de la base unie à l'acide carbonique, augmentée de la moitié de la base unie à l'acide sulfureux. Soit donc T le nombre de cc. de liqueur d'iode, *t* le nombre de cc. de SO^4H^2 pour un poids *p* de matière ; nous aurons :

$$CO^3Na^2 \text{ p. } 100 = \frac{(2t - T)\ 0{,}0053 \times 100}{2p}$$

c) *Dosage du sulfate de sodium.* — Il faut opérer par pesées. L'auteur recommande les méthodes suivantes :

1° Oxyder la prise d'essai par l'iode ou le permanganate de potasse (dans ce dernier cas dissoudre l'oxyde manganique par HCl) ; doser SO^4H^2 total, duquel on retranche SO^4H^2 calculé d'après la teneur en acide sulfureux ;

2° Doser directement SO^4H^2 par précipitation au moyen du chlorure de baryum, après avoir chassé l'acide sulfureux par ébullition avec HCl.

2° *Analyse d'un bisulfite.* — L'acide sulfureux se trouve : 1° combiné à l'état de bisulfite ; 2° combiné à l'état de sulfite neutre ; 3° à l'état libre.

Dans le cas de mélange de sulfite et de bisulfite, on titre, d'abord, l'acide sulfureux total par l'iode, puis on transforme le sulfite neutre en bisulfite par SO^4H^2 N/10. La différence des deux titres donne l'acide sulfureux du bisulfite. L'acide sulfureux libre est titré par une liqueur de soude N/10, en se servant du méthylorange comme indicateur, le bisulfite étant neutre avec cet indicateur.

II. *Analyse des hyposulfites.* — *1° Dosage de SO^4H^2.* — L'auteur recommande la méthode suivante : on précipite directement la solution par le chlorure de baryum ; on laisse reposer pendant 12 heures à chaud ; on filtre et on lave à l'eau acidulée par HCl ; le sulfite et l'hyposulfite de baryum sont décomposés ; on termine le dosage à la façon habituelle.

L'auteur examine ensuite les diverses méthodes de dosage connues :

1re *Méthode.* — On fait une solution de 10 gr. du sel à analyser dans 500 cc. d'eau ; sur 200 cc. on dose SO^4H^2 ; une deuxième prise d'essai de 25 cc. sert à doser le soufre total après oxydation par le permanganate de potasse ; enfin, on détermine le titre d'iode sur une prise d'essai de 25 cc.

On sait que l'iode produit les réactions suivantes :

$$2(S^2O^3Na^2) + 2I = 2NaI + S^4O^6Na^2$$
$$SO^3Na^2 + 2I + H^2O = 2IH + SO^4Na^2$$

Il ne reste plus qu'à doser le carbonate ; on a proposé le titrage alcalimétrique à l'ébullition, en présence de la phénolphtaléine ; cette méthode est inexacte, par suite d'une dissociation du sulfite, que l'auteur se propose d'étudier ultérieurement.

2° *Méthode de Schlagdenhauffen.* — 10 gr. d'hyposulfite, desséchés à basse température, sont placés dans un ballon jaugé de 50 cc. avec de l'eau jusqu'au trait de jauge ; on porte à 60 degrés ; on ajoute une liqueur titrée de SO^4H^2, jusqu'à ce qu'un papier imprégné d'une solution mixte d'acide iodique et d'amidon ne bleuisse plus par le liquide, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux ; on obtient ainsi, la soude totale par le calcul, on en déduit la soude correspondant au sulfite et celle de l'hyposulfite.

Il est évident que SO^4H^2 et le carbonate doivent être déterminés séparément.

3e *Méthode de Fordos et Gélis.* — On dose SO^4H^2, puis on dissout dans l'eau 2 gr. de l'hyposulfite à essayer ; on ajoute 0 gr. 5 de carbonate de magnésium pur, et l'on titre avec une solution contenant 10 gr. d'iode et 15 gr. d'iodure de sodium par litre ; l'acide sulfureux est transformé en sulfate et l'acide hyposulfureux en tétrathionate ; connaissant le titre d'iode correspondant à l'acide sulfureux total, et l'acide sulfureux du sulfite par le SO^4H^2 formé, on en déduit le sulfite et l'hyposulfite.

4e *Méthode.* — Toutes les méthodes indiquées sont longues et peu précises généralement ; l'auteur propose la méthode suivante, basée sur la série d'équations ci-dessous :

(1) $$2(S^2O^3Na^2) + 2I = 2NaI + S^4O^6Na^2$$

(2) $$SO^3Na^2 + 2I + H^2O = 2HI + SO^4Na^2$$

(3) $$2SO^3Na^2 + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2SO^3NaH$$

Par l'iode on déduit l'acide sulfureux du sulfite et de l'hyposulfite, d'après les réactions (1) et (2) ; l'acide iodhydrique formé dans la réaction est titrable directement, en remarquant que le carbonate existant dans l'échantillon peut le saturer en partie, complètement, ou être en excès. A la liqueur ayant servi au titrage par l'iode, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide sulfureux, pour détruire le léger excès d'iode et décolorer la solution ; on ajoute ensuite quelques gouttes de tropéoline et l'on titre l'excès d'acide par la soude N/10 ; sur une deuxième prise d'essai égale à la précédente, on détermine directement le titre acidimétrique par SO^4H^2 en présence de la tropéoline.

En désignant par T le titre d'iode, par t le titre acidimétrique après action de l'iode, par θ le titre alcalimétrique, l'auteur arrive par le calcul aux formules suivantes, où x représente le poids du corps contenu dans les prises d'essai et v son volume :

$$\text{Sulfite p. 100}\ \frac{100\,(\theta + t)\,0{,}0063}{1{,}5\,x}$$

$$\text{Sulfite par litre}\ \frac{1.000\,(\theta + t)\,0{,}0063}{1{,}5\,v}$$

$$\text{Hyposulfite p. 100}\ \frac{[150T - 100\,(\theta + t)]\,0{,}0248}{1{,}5\,x}$$

$$\text{Hyposulfite par litre}\ \frac{[1.500T - 1000\,(\theta + t)]\,0{,}0248}{1{,}5\,v}$$

$$\text{Carbonate p. 100}\ \frac{(100\,\theta - 50\,t)\,0{,}0053}{1{,}5\,x}$$

$$\text{Carbonate par litre}\ \frac{(1.000\,\theta - 500\,t)\,0{,}0053}{1{,}5\,v}$$

Si le carbonate existant sature l'acide iodhydrique formé, on titre avec une liqueur acide, et, dans les formules indiquées plus haut, il faut affecter le chiffre *t* du signe —.

Cette méthode revient donc à faire deux titrages avec des liqueurs N/10 sur deux prises d'essai différentes ; les virages étant très nets, elle supprime tout chauffage ou toute calcination et peut s'appliquer à des lessives de sulfite ou d'hyposulfite.

L. L.

L'isopyrotritarate de fer, nouvel indicateur acidimétrique. — M. L.-J. SIMON (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 8 septembre 1902). — Pendant la calcination de l'acide tartrique en présence du bisulfate de potasse, il se produit un isomère de l'acide pyrotritarique ($C^7H^8O^3$), auquel M. Simon a donné le nom d'*acide isopyrotritarique* et qui forme, avec les solutions ferriques, un *isopyrotriturate de fer* ; ce sel se présente sous forme de cristaux ; c'est une combinaison bien définie, qui donne des solutions aqueuses d'une couleur rouge-brun lorsqu'elles sont concentrées, rouge, et même jaune orangé, lorsqu'elles sont plus faibles ; ce sel peut être utilisé dans les dosages acidimétriques.

Ce nouvel indicateur fournit, à lui seul, les indications que donnent successivement l'hélianthine (orangé III Poirier) et la phénolphtaléine.

Les acides font virer au violet les solutions d'isopyrotritarate de fer ; la couleur obtenue est rose violacé si la solution acide est faible ; ce virage correspond à celui que subit l'hélianthine lorsqu'elle passe du jaune au rose.

Les alcalis, de leur côté, décolorent la solution jaune orangé et font virer la couleur au jaune paille : ce virage correspond à celui de la phénolphtaléine passant du blanc au rose violacé.

Si l'on prend, par exemple, une solution de SO^4H^2 dont la neutralisation exige *n* cc. de solution normale de potasse avec l'hélianthine comme indicateur, et une goutte ou deux gouttes en plus pour amener la coloration de la phénolphtaléine, cette solution, qui est rose violacé avec le nouvel indicateur, devient jaune orangé dès qu'on a ajouté *n* cc. de potasse, et une goutte de plus détermine le virage au jaune paille.

Avec un acide moins énergique, un acide organique, par exemple, la teinte de l'isopyrotritarate de fer passe également au rose violacé, mais, si l'on procède au titrage, il faut utiliser le deuxième virage, celui qui correspond à la phénolphtaléine, et non le premier, qui manque parfois de netteté, comme il arrive, d'ailleurs, avec l'hélianthine.

L'acide phosphorique peut être titré au moyen de l'hélianthine ; le virage se produit, on le sait, après l'addition de la première

molécule d'alcali, et la phénolphtaléine est colorée après l'addition de la deuxième molécule ; ce virage est moins net que le premier.

Avec l'isopyrotritarate de fer, le premier virage se produit également après l'addition d'une molécule d'alcali, et le deuxième, après l'addition d'une seconde molécule ; dans l'intervalle, la teinte de l'indicateur reste invariable et identique à celle qu'il a en solution dans l'eau pure.

L'acide borique peut être dosé en présence d'un acide fort en combinant l'emploi de l'hélianthine et de la phénolphtaléine ; on neutralise d'abord l'acide minéral en présence de l'hélianthine ; puis on ajoute de la glycérine, et l'on neutralise l'acide borique en présence de la phénolphtaléine.

Dans les mêmes conditions, l'isopyrotritarate de fer présente son premier virage lorsque l'acide minéral est neutralisé, et son second virage, toujours après addition de glycérine, lorsque l'acide borique est à son tour passé à l'état de borate monométallique.

L'acide carbonique et les carbonates se comportent, avec l'isopyrotritarate de fer, comme l'hélianthine et la phénolphtaléine ; l'acide carbonique et les bicarbonates ne modifient pas la teinte jaune orangé de neutralité (de même que pour l'hélianthine), mais le carbonate neutre provoque le virage alcalin (commè avec la phénolphtaléine). La liqueur alcaline employée aux titrages acidimétriques ne devra donc pas être carbonatée, si l'on ne veut pas se heurter à des incertitudes analogues à celles qui résultent de l'emploi de la phénolphtaléine.

Indépendamment des changements de teinte utilisés dans les exemples qui précèdent, il en existe encore un autre : une petite quantité d'acide détermine, d'après ce qui vient d'être dit, une coloration violétte ; un léger excès fait disparaître cette coloration, ce qui se comprend aisément, puisque l'acide isopyrotritarique mis en liberté est incolore. La teinte violette correspond à un équilibre entre cet acide et l'acide fort ; cet équilibre est rompu à l'avantage de l'acide minéral, si celui-ci est en excès, ou même s'il est suffisamment concentré. Dans ce dernier cas, une simple dilution fait reparaître la teinte violette.

La disparition de la teinte violette se produit avec un excès d'acide qui varie avec sa nature ; il peut arriver que cet excès soit assez faible pour empêcher l'observation de la teinte violette ; c'est ce qui se produit avec l'acide oxalique, qu'on peut cependant titrer avec l'isopyrotritarate de fer, mais en utilisant son second virage du jaune orangé au jaune paille.

On est actuellement d'accord pour dire qu'un milieu est neutre lorsqu'il ne rougit ni avec l'hélianthine, ni avec la phénolphtaléine ; on peut dire également qu'un milieu est neutre lorsqu'il ne modifie pas la teinte jaune orangé de l'isopyrotritarate de fer.

Cet indicateur suffit donc, à lui seul, non seulement pour indiquer l'acidité ou l'alcalinité d'un milieu, mais pour préciser sa neutralité, ce qui exige actuellement l'emploi de deux indicateurs différents.

Composition et analyse du lithopone. — M. COFFIGNIER (*Bull. Soc. chim.* du 5 août 1902, p. 829). — Le lithopone est une couleur blanche, préparée pour la première fois en Angleterre, en 1874, sous le nom de *blanc sanitaire*. Depuis quelques années, sa production a pris une grande importance ; la France en consomme actuellement 20 à 30,000 tonnes, qui sont importées d'Allemagne.

Le lithopone est constitué par un mélange de sulfure de zinc, d'oxyde de zinc et de sulfate de baryte. C'est le sulfure de zinc qui en détermine la valeur marchande.

M. Drawe (1) indique le procédé analytique suivant :

On attaque le lithopone par HCl et le chlorate de potasse, et l'on dose le zinc dans la solution ; une autre partie est traitée par l'acide acétique à 1 p. 100, dans le but de dissoudre l'oxyde de zinc ; le résidu attaqué donne le zinc à l'état de sulfure ; la différence entre les deux dosages donne l'oxyde de zinc.

M. Coffignier a constaté que ce procédé donne des résultats erronés, en ce qui concerne le dosage de l'oxyde de zinc. Il a trouvé, en effet, dans le lithopone, de 0,08 à 5,14 pour 100 de substances solubles dans l'eau, et ces substances solubles renferment du zinc. Aussi, M. Coffignier conseille-t-il de doser l'oxyde de zinc sur le produit préalablement lavé à l'eau.

La douane française dose uniquement le sulfate de baryte et considère tout le reste comme étant du sulfure de zinc. Aussi, est-elle souvent en désaccord avec les expéditeurs allemands. Si l'analyse porte sur un produit riche en sels de zinc solubles, l'écart peut atteindre, dans ces conditions, 3 p. 100.

Séparation du galactose et du glucose par le Saccharomyces Ludwigii. — M. PIERRE THOMAS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 mars 1902). — Lorsqu'on prépare le galactose en partant des produits d'hydrolyse du lactose, on obtient un rendement qui atteint à peine la moitié du rendement théorique.

M. Dienert ayant montré qu'on peut purifier le galactose, c'est-à-dire le débarrasser du glucose qu'il renferme, en faisant intervenir un ferment, le *Saccharomyces Ludwigii*, M. Pierre Thomas s'est demandé s'il ne serait pas possible de préparer le galactose en soumettant le lactose (qui se dédouble par l'hydrolyse en galactose et en glucose) à l'action de ce même ferment.

(1) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1902, p. 174.

Il a donc commencé par préparer du lactose interverti, en dissolvant 1 kilogr. de lactose dans 4 litres d'eau, ajoutant 60 gr. de SO^4H^2 concentré et portant à l'autoclave à 106-107 degrés pendant une heure ; il a saturé l'acide par le carbonate de chaux ; il a filtré et ajouté un excès d'eau de baryte ; finalement, il a saturé par un courant d'acide carbonique ; il a complété ensuite le volume de 8 litres.

D'autre part, M. Pierre Thomas a ensemencé de la levure dans plusieurs ballons de 1.500 cc., contenant 400 à 500 cc. de milieu nutritif (eau de levure ou eau de touraillons) à 5 ou 6 p. 100 de saccharose, préalablement stérilisé. La fermentation est terminée au bout de cinq à six jours à l'étuve à 25 degrés (il faut agiter souvent, de manière à aérer la levure et à faciliter sa prolifération). Lorsque le liquide s'éclaircit, la levure se dépose au fond des ballons ; on décante le liquide surnageant et on le remplace par 1 litre de solution de lactose interverti préparé comme on l'a indiqué ci-dessus et stérilisé par l'ébullition.

La fermentation est lente, même à l'étuve à 25 degrés ; on en suit les progrès à l'aide du polarimètre et de la liqueur de Fehling. Au bout de dix jours, la rotation et le pouvoir réducteur ne diminuent plus ; on agite avec quelques cc. de toluène, ce qui permet d'obtenir immédiatement, par filtration, un liquide limpide ; ce liquide est concentré dans le vide jusqu'à consistance de sirop clair et versé dans 2 volumes d'alcool à 96° tiède ; il se forme un trouble, dû à la précipitation des matériaux excrétés par la levure pendant la fermentation ; on filtre ; on distille l'alcool, et le sirop, amorcé avec un cristal de galactose pur, cristallise du jour au lendemain ; on lave à l'alcool à 90° ou mieux à l'alcool méthylique, et l'on essore à la trompe.

Le rendement en cristaux secs atteint 85 p. 100 du rendement théorique. Le galactose obtenu fond à 165-166 degrés et a un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +77°\ 64$ à 15 degrés. Il n'est donc pas complètement pur, mais la faible proportion de glucose qu'il renferme est moindre que celle qu'on trouve dans le galactose pur du commerce, qui présente souvent un pouvoir rotatoire inférieur à $+73$ degrés. Il est, du reste, facile de le purifier complètement par un nouveau traitement avec le *Saccharomyces Ludwigii*.

Si on laisse le liquide en contact avec la levure après que la fermentation semble terminée, il y a encore une légère diminution du pouvoir rotatoire ; peut-être les dernières traces de glucose s'éliminent-elles lentement à la longue, mais cet avantage est contrebalancé par un inconvénient sérieux, consistant en ce que le liquide se charge de produits d'excrétion azotés de la levure qui rendent la purification du galactose plus difficile.

Il est essentiel de préparer la levure dans un milieu saccharosé ; si l'on emploie un milieu glucosé, une partie du galactose disparaît, et, si l'on arrête la fermentation (qui est alors plus

active) au bout de quelques jours, on obtient de 60 à 70 p. 100 d'un galactose très impur, dont le pouvoir rotatoire atteint à peine + 70 degrés. Dans ce cas, la levure s'est acclimatée au galactose.

Dosage de la caféine dans le thé. — M. ANDRÉ (*Bulletin de pharmacie de Lyon* de juin 1902). — Le procédé proposé par M. André consiste à prendre 10 gr. de thé, qu'on pulvérise finement et qu'on mélange intimement au mortier avec un lait de magnésie préparé avec 10 gr. d'eau et 10 gr. de magnésie ; après un contact de quelques instants, on ajoute 100 cc. d'alcool à 85° ; on introduit le mélange dans un ballon, qu'on place au bain-marie ; après quelques minutes d'ébullition, on décante et l'on fait trois nouveaux traitements avec 50 cc. d'alcool à 85° bouillant ; les liqueurs sont réunies et évaporées ; lorsque le liquide est réduit à 60 cc., on filtre ; on évapore ensuite le filtratum en consistance d'extrait ; on traite cet extrait par l'acide bromhydrique étendu de son volume d'eau ; cet acide bromhydrique s'empare de la caféine ; on filtre ; on ajoute au filtratum 50 cc. d'une solution ainsi composée :

Brome................	50	gr.
Bromure de potassium.	100	—
Eau distillée..........	850	—

Il se forme un précipité jaune orangé, constitué par le bromhydrate de tribromocaféine qui s'est formé ($C^8H^{10},Br^3Az^4O^2,HBr$) ; on redissout le précipité dans l'eau et l'on amène le volume de la solution à 500 cc. ; on en prend 50 cc., dans lesquels on détermine le volume de brome libre au moyen de la liqueur de Penot, jusqu'à ce que le papier ioduré amidonné ne se colore plus.

Soit v ce volume ; le volume du brome libre contenu dans les 500 cc. de solution de caféine sera $v \times 10$.

D'autre part, on détermine le volume de brome libre contenu dans un mélange de 50 cc. d'eau et de 50 cc. de la solution bromo-bromurée ci-dessus formulée ; soit V ce volume ; le volume sera $V \times 10$ pour 500 cc.

La différence entre $V \times 10$ et $v \times 10$ représente le volume de brome combiné à la caféine.

$(V - v) \times 10 \times 0{,}007159$ (facteur de transformation de 1 cc. de liqueur de Penot en brome) donne le poids de brome uni à la caféine, et ce poids, multiplié par 0,8083 (facteur de transformation de 1 gr. de brome en caféine) donne la teneur en caféine.

Plus simplement $(V - v) \times 0{,}05786$ représente la quantité de caféine cherchée.

Ce procédé donne des résultats un peu plus forts que le procédé pondéral de Keller.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du zinc. — MM. VON SCHULTZ et LOW (*Min. Industry*, 1901, p. 675). — Cette méthode est basée sur la précipitation du zinc sous forme de ferrocyanure. La solution de ferrocyanure de potassium est obtenue en dissolvant 22 gr. de ce sel dans un litre d'eau.

Pour le titrage, on dissout 0 gr. 100 de zinc pur dans 6 cc. d'HCl concentré dans un vase conique de 400 cc. ; on ajoute 10 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque et 200 cc. d'eau bouillante ; on ajoute ensuite de la solution de ferrocyanure jusqu'à ce qu'une goutte, essayée avec une goutte de solution de nitrate d'uranium, donne une teinte brune.

Pour doser le zinc dans un minerai, on en dissout 0 gr. 5, dans un vase conique, à l'aide de 5 cc. d'AzO^3H concentré et de 2 gr de nitrate de potassium ; on concentre à moitié, puis on ajoute 10 cc. d'une solution saturée et froide de chlorate de potassium dans AzO^3H concentré ; on fait ensuite bouillir, puis on évapore à siccité ; on laisse refroidir et l'on ajoute 30 cc. d'une solution ammoniacale obtenue en dissolvant 200 gr. de chlorure d'ammonium dans un mélange de 500 cc. d'ammoniaque concentrée et de 350 cc. d'eau, et l'on chauffe jusqu'à ébullition pendant 2 minutes ; on verse ensuite le contenu du flacon sur un filtre, et on lave le précipité avec une solution chaude de chlorure d'ammonium contenant environ 100 gr. de sel et 50 cc. d'ammoniaque par litre.

Le filtratum est recueilli dans un vase conique de 400 cc., neutralisé soigneusement par HCl, puis additionné de 6 cc. d'HCl concentré ; on dilue à 200 cc. et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution chaude ; le cuivre et le cadmium sont ainsi précipités ; pour le titrage, si la quantité du précipité est faible, il est inutile de filtrer ; on met de côté environ un tiers de la solution, puis on titre assez rapidement les deux autres tiers, en dépassant légèrement ; on ajoute alors la plus grande partie de la solution réservée, et l'on ajoute avec soin la solution de ferrocyanure ; lorsque le point final, dans ce deuxième titrage, est dépassé, on ajoute finalement le restant de la solution de zinc, et l'on finit le titrage en ajoutant la liqueur titrée par deux gouttes à la fois. P. T.

Détermination du molybdène dans ses alliages. — M. H. BORNTRÆGER (*Min. Industry*, 1901, p. 472). — 1 gr. environ de l'alliage est dissous dans 50 cc. d'eau régale, au bain-marie, puis repris par HCl ; le résidu de l'évaporation est

traité par l'alcool à 50 p. 100; on filtre; la plus grande partie de l'acide molybdique reste insoluble dans ces conditions; le filtratum est évaporé et repris de nouveau par l'alcool; la nouvelle quantité d'acide molybdique obtenue est jointe à la première, qui a été recueillie sur un filtre taré; ensuite on pèse.

P. T.

Dosage du vanadium. — MM. GOOCH et GILBERT (*Amer. Journ. of science*, 1902, p. 210). — Les auteurs ont étudié la précipitation du vanadium sous forme de métavanadate d'ammoniaque. D'après eux, les précautions indiquées par Gibbs, dans son procédé, sont suffisantes pour obtenir une précipitation complète du vanadium. Gibbs opère de la manière suivante : on ajoute un excès de solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque; on concentre ensuite à un faible volume la liqueur, rendue alcaline par l'ammoniaque; on *laisse reposer pendant 24 heures*, puis on recueille le précipité sur un creuset de Gooch, garni d'amiante; on lave avec une solution saturée et froide de chlorhydrate d'ammoniaque, puis on calcine pour transformer le précipité en anhydride vanadique.

On peut encore redissoudre dans l'eau bouillante et titrer au moyen du permanganate de potassium, par transformation de V^2O^4 en V^2O^5.

Après le repos de 24 heures, le précipité *doit contenir* un peu de chlorhydrate d'ammoniaque précipité, et la liqueur de l'ammoniaque libre.

P. T.

Dosage de l'or et de l'argent dans les pyrites de fer. — M. BUDDENS (*Amer. Journ. of science*, 1902, p. 470). — 100 ou 200 gr. du minerai, suivant la richesse de celui-ci, sont finement pulvérisés, puis grillés dans un têt à rôtir, au rouge sombre, jusqu'à disparition de l'odeur d'acide sulfureux.

La masse grillée, pulvérisée de nouveau, s'il y a eu agglomération, est traitée par 250 ou 500 cc. d'un mélange à volume égaux d'HCl (exempt d'arsenic) et d'eau; on laisse digérer pendant 1 heure dans un endroit chaud, puis on ajoute une même quantité de mélange acide, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes; l'or et l'argent se trouvent dans le résidu de l'attaque; on dilue à 1.000 cc.; on filtre; on lave; on sèche et l'on introduit le filtre dans un creuset de 150 ou 300 gr.; on ajoute 50 à 100 gr. de plomb pauvre, 5 à 10 gr. de borax, et l'on fond.

On peut remplacer, avec avantage, le plomb pauvre par 100 ou 200 gr. d'acétate de plomb et de soude caustique. Après refroidissement, le creuset est cassé, et le culot de plomb est coupellé suivant la méthode ordinaire.

P. T.

Nouvelle réaction de l'ozone. — MM. C. ARNOLD et C. MENTZEL (*D. ch. Ges. Ber.*, d'après *Chem. Zeit. Rep.*, 1902). — D'après ces auteurs, toutes les réactions de l'ozone indiquées jusqu'à présent ne seraient pas strictement caractéristiques. Ils recommandent l'emploi de la benzidine (diamidodiphényle). Ils préparent un papier en trempant du papier-filtre dans une solution alcoolique saturée de benzidine; ce papier ne se colore que par l'ozone en brun; le bioxyde d'azote et le brome provoquent une coloration bleue; le chlore donne une coloration bleue fugace, puis rouge-brunâtre.

Solubilité du platine dans les alliages. — M. H. ROSSLER (*Min. Industry*, 1901, p. 451). — L'auteur a constaté que, dans les alliages de platine et d'argent qui contiennent une grande proportion de ce dernier métal, le platine devient partiellement soluble dans AzO^3H.

Le résidu n'est pas du platine métal, mais une forme oxydée, qui est soluble dans HCl. De même, selon A. Von Ropp, une grande proportion d'argent influe sur la solubilité du platine.

Le platine et l'or, qu'on rencontre dans les boues du procédé d'affinage électrolytique Mœbins, sont aussi solubles dans AzO^3H et sont partiellement combinés avec l'azote et l'oxygène.

Dans les lingots ne contenant pas plus de 2 p. 100 de platine, ce dernier peut être estimé en dissolvant des portions séparées dans AzO^3H et dans SO^4H^2 et calculant la différence entre les poids des deux résidus.

Le rhodium, dans ses alliages avec l'or, présente des particularités semblables à celles qu'offre le platine avec l'argent.

Un alliage contenant moins de 1 p. 100 de rhodium se dissout complètement dans l'eau régale. P. T.

Conservation des solutions titrées d'iode. — M. SCHMATOLLA (*Apotheker Zeit.*, 1902, p. 248). — On sait que les solutions titrées d'iode s'altèrent rapidement; les altérations qu'elles subissent sont de deux sortes : en premier lieu, elles perdent une partie de l'iode par volatilisation; d'autre part, elles s'enrichissent en iode, parce qu'une partie de l'iodure de potassium qui sert à dissoudre l'iode se transforme, sous l'influence de l'oxygène de l'air, en iodate de potasse, qui, à son tour, réagit sur l'iodure de potassium non transformé et met de l'iode en liberté.

L'auteur propose le moyen suivant de remédier à ces causes d'altération, moyen dont l'efficacité nous semble bien problématique : on prépare les solutions avec de l'eau distillée très pure, et l'on tient bien sec l'intérieur du goulot du flacon à l'émeri, ainsi que le bouchon; chaque fois qu'on se sert de la liqueur, on doit

essuyer l'intérieur du flacon et le bouchon, et fermer le flacon avec une feuille de gutta-percha ; enfin, le flacon doit être conservé en lieu frais.

Recherche de l'étain. — M. F. WIRTHLE (*Min. Industry*, 1901, p. 646). — Un essai qualitatif très sensible, pour la recherche de l'étain, consiste à ajouter de la solution de molybdate d'ammoniaque, telle qu'elle est ordinairement préparée, à du chlorure stanneux.

Il se produit une teinte bleue, même en présence de 0gr. 0C0042 de chlorure stanneux par cc. de solution. P. T.

Dosage du manganèse en présence du fer. — MM. W. NOYES et H. CLAY (*American chem. Journ.*, 1902, p 243). — On dissout le fer manganèsifère à titrer au moyen de AzO^3H ; on précipite le fer par l'oxyde de zinc ; la liqueur filtrée est additionnée d'acétate de soude et traitée par l'eau de brome, afin de transformer le manganèse en bioxyde ; on sépare ce dernier et on le met en digestion avec un volume connu d'une solutitrée de sulfate double de fer et d'ammoniaque ; on titre ensuite le fer non oxydé au moyen du permanganate. Connaissant le titre primitif de la solution ferreuse, on en déduit la quantité de fer qui a été oxydée, et, par suite, la quantité de manganèse.

Dosage électrolytique du plomb. — M. A. LINN (*Journ. of. amer. chem. Soc.*, 1902, p. 435). — L'auteur a constaté que le plomb peut être séparé quantitativement par l'électrolyse dans une solution de phosphate contenant un excès d'acide phosphorique. La méthode employée est la suivante : la solution de plomb, qui ne doit pas contenir plus de 0 gr. 1 de métal, est additionnée de 10 cc. d'une solution de phosphate de soude et de 12 à 14 cc. d'acide phosphorique de densité 1,71 ; on électrolyse pendant 12 à 14 heures, en employant un courant de N. D. 100 = 0,003 ampère, sous un voltage de 3 ; un dépôt luisant, uniforme, grisâtre, se produit sur la capsule de platine ; on lave ce dépôt avec de l'eau, puis avec une petite quantité d'alcool absolu, et finalement avec de l'éther ; on sèche, et l'on pèse le plomb métallique. Si le courant employé est trop intense ou si l'électrolyse est maintenue trop longtemps, le dépôt peut contenir un peu de phosphore. Le manganèse qui pourrait se trouver en solution avec le plomb ne se dépose pas. H. C.

Teneur de la teinture d'iode en iode. — (*Pharmaceuceutische Praxis*, 1902, p. 101). — On sait que la teneur en iode de la teinture d'iode baisse rapidement. Il résulte des recherches

faites par E. Beuttner (*Schweiz. Wochensch. f. Pharm. und Chemie*, 1902) que :

1° En un mois, la quantité d'iode peut descendre au-dessous des chiffres minima admis pour une teinture normale ;

2° La destruction de l'iode est favorisée par la chaleur ; il faut donc conserver le produit dans un endroit frais ;

3° La conservation à l'abri de la lumière n'est pas nécessaire ;

4° L'iode libre qui disparaît se transforme en acide iodhydrique ; conséquemment, une vieille teinture, qu'on remonterait en iode, en y redissolvant de ce corps, ne présenterait pas la composition d'une teinture normale ;

5° La prescription d'un essai de la teinture d'iode, au point de vue de la teneur en acide iodhydrique, avec indication d'une limite de tolérance, est nécessaire.

C. F.

Production du vide. — MM. BÉNEDICT et MANNING (*Pharmaceutical Journal*, 1902, 2, p. 127). — Dans un exsiccateur, on met 150 cc. de SO^4H^2 et 10 cc. d'éther pur anhydre ; on fait le vide à 40 ou 60 centimètres, et l'on ferme le robinet de la cloche ; au bout de quelques minutes, SO^4H^2 a absorbé la vapeur d'éther, et le vide est fait à 4 millimètres et même moins.

A. D.

Détermination des matières grasses dans les fourrages. — M. C. BEGER (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 683). — On sait que, par l'extraction de 12 heures par l'éther, comme l'a indiqué Soxhlet, on ne peut extraire complètement la graisse des fourrages ou des produits animaux desséchés et pulvérisés. Si l'on pulvérise très finement le résidu d'une telle extraction par l'éther, on peut encore retirer, à l'aide du même dissolvant, de nouvelles quantités de graisse. Dormeyer a montré que les dernières portions de matières grasses deviennent miscibles à l'éther quand on fait subir à la substance une dissolution pepsique ; Nerking a conclu de ce fait que l'on a affaire dans ce cas à des combinaisons dont la nature chimique est encore inconnue, qui se placent entre la graisse et l'albumine, qui ne se séparent que par l'action pepsique et que, par conséquent, les difficultés d'extraction sont, non seulement d'ordre physique, mais aussi d'ordre chimique. L'auteur a étudié les différents procédés d'extraction sur divers fourrages et, sur un échantillon d'excréments, il a fait les essais suivants : 1° l'extraction ordinaire de 12 heures ; 2° l'extraction pendant 24 heures ; 3° une nouvelle extraction de 12 heures, après avoir soumis à une nouvelle pulvérisation le résidu déjà épuisé par une extraction de 12 heures ; 4° le dosage d'après Dormeyer, en employant la digestion artificielle.

Il a constaté : 1° qu'une extraction de 24 heures, sans pulvérisation intermédiaire, ne donne pas de résultats sensiblement plus élevés, sauf pour les tourteaux de lin (+ 0.28 p. 100) et ceux de sésame (+ 0.38 p. 100) ; 2° si l'on fait une seconde extraction après pulvérisation, la teneur en graisse augmente d'environ 0.3 p. 100, excepté pour le son de blé (0.03 p. 100) et le tourteau de palmiste (0.16 p. 100) ; 3° l'extraction d'après Dormeyer donne, selon les fourrages, des résultats plus ou moins surélevés ; avec les tourteaux de palmiste, de lin, le son de blé, le foin, la paille, les excréments de brebis, on a des différences de + 0.3 p. 100 au maximum ; pour les tourteaux de sésame, de colza, la schlempe, cette différence s'élève jusqu'à 0.35 et 0.51 p. 100 ; pour les tourteaux de coton, de pavot, la poudre de viande, les germes de maïs et les drèches, elle monte jusqu'à 0.7 p. 100 ; la plus grande différence a été donnée avec le gluten, pour lequel on a eu une différence de 5.74 p. 100.

L'auteur conclut que, pour les analyses commerciales, la méthode actuelle donne des résultats suffisamment exacts, mais que, pour des recherches scientifiques, il faut s'adresser au procédé indiqué par Dormeyer.

E. S.

Réaction des sucres cétosiques et leur séparation des aldoses. — M. C. NEUBERG (*Zeits. d. deuts. Zuckerind*, 1902, p. 237). — Les bases hydraziques asymétriques secondaires du type $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>Az—AzH^2$ ne donnent des osazones qu'avec les cétoses, tandis qu'en les faisant agir sur les aldoses et les amino-sucres, la réaction s'arrête à la formation d'une hydrazone. Pour utiliser en pratique cette réaction à la séparation des céto-sucres, on doit accorder la préférence à l'α-méthylphénylhydrazine ; l'α-benzyphénylhydrazine et la diphénylhydrazine asymétriques donnent aussi des osazones avec les cétoses, mais les produits cristallisent plus difficilement que les méthylphénylosazones ; celles-ci sont généralement plus insolubles. La formation des méthylphénylosazones des cétoses ne se produit qu'en solution acétique. Ces propriétés permettent, dans beaucoup de cas, de séparer les aldoses des cétoses, d'autant mieux que les méthylphénylhydrazones sont souvent difficilement solubles. On a aussi constaté que la préparation des hydrazones se fait mieux en solution aqueuse et neutre ou en solution alcoolique, car l'acide acétique employé autrefois possède un pouvoir dissolvant très sensible pour le produit de la réaction.

On peut séparer méthodiquement les aldoses des cétoses au moyen de la méthylphénylhydrazine, en formant en solution neutre les hydrazones des aldoses ; on filtre, et, dans le filtratum, on sépare les cétoses à l'état d'osazones par addition d'acide

acétique. On peut ainsi séparer avec facilité le lévulose du mannose, du galactose, du rhamnose et de l'arabinose ; la séparation est un peu plus difficile en présence du glucose et du xylose.

Cette réaction peut également s'appliquer à la séparation du lévulose dans les liquides organiques naturels, car la seule autre cétose observée avec certitude est le sorbose ; ce sucre ne donne qu'une précipitation huileuse avec la méthylphénylhydrazine.

E. S.

Huile de schiste d'Ecosse. — MM. GARRET et SMYTHE (*Pharmaceutical Journal*, 1902, 1, p. 193). — Dans les portions d'huile bouillant au-dessous de 164 degrés, on peut isoler les bases suivantes :

Pyridine bouillant à	115-116 degrés.
Picoline α	129 degrés 5 à la pression 0,763.
Diméthylpyridine α γ	159-159 degrés 5
— α β'	150-155 degrés.
— α α'	142 degrés 5.
Triméthylpyridine α γ α.	170 degrés 5.

La diméthylpyridine α β' est un liquide incolore, à odeur forte de pyridine ; son picrate fond à 151-152 degrés ; le composé d'or fond à 156-157 degrés ; le chloroplatinate contient 2 molécules d'eau et fond, lorsqu'il est anhydre, à 258 degrés, en se décomposant. Le chloromercurate (C^7H^9,HCl,6HgCl^2) est en cristaux lourds, très petits, fondant à 163 degrés. A. D.

Crème de tartre falsifiée. — M. J. WHITE (*Pharmaceutical Journal*, 1902, p. 430). — Ce produit était un mélange de 64 p. 100 de tartre, 31 p. 100 de superphosphate de chaux et 5 p. 100 d'amidon de riz. En calculant l'acidité de ce mélange en bitartrate de potasse, on obtient environ 90 p. 100 de pur. Le titrage alcalimétrique des cendres solubles permet de découvrir la falsification.

A. D.

Réaction de la phénacétine. — MM. ALCOCK et WILKENS (*Phârmaceutical journal*, 1902, 2, p. 258). — Un centigramme de phénacétine étant chauffé, pendant quelques minutes, avec 5 cc. d'acide sulfurique pur, on obtient une coloration pourpre. Le liquide obtenu étant, après refroidissement, versé dans une grande quantité d'eau et additionné d'ammoniaque, on obtient une coloration pourpre très foncée. A. D.

Composition de la noix de Gingko biloba. — M. U. SUZUKI (*Biedermanns Centralblatt,* 1902, p. 719). — 100 parties de matière sèche de la noix décortiquée contiennent :

Protéine brute	11,3
Graisse brute	2,6
Lécithine	0,17
Cellulose brute	1,2
Cendres	3,0
Amidon	62,4
Saccharose	5,2
Sucre inverti	1,1
Azote total	1,8
Azote albuminoïde	1,4
Nucléine et autre azote non digestible	0,26
Azote non albuminoïde	0,4

100 parties de cendres renferment :

Potasse	47,3
Soude	6,0
Chaux	2,7
Magnésie	6,3
Oxyde de fer et alumine	1,7
Acide phosphorique	26,4
Acide sulfurique	6,0
Silice	0,5
Chlore, oxyde de manganèse	Traces.

Les noix de Gingko sont donc extrêmement riches en amidon. Les grains d'amidon sont ovales ou ronds et ressemblent beaucoup à ceux de la pomme de terre ; ils s'en différencient cependant par un hile qui les divise nettement. E. S.

Dosage de l'acide lactique dans le suc gastrique. — M. A. VOURNAZOS. — (*Zeit. f. analyt. Chemie,* d'après *Pharm. Centralhalle,* avril 1902). — La méthode repose sur le fait que l'acide lactique, en présence de l'iode libre et d'un peu d'alcali, produit de l'iodoforme. qui, aussitôt après sa formation, forme, avec la méthylamine, une combinaison d'isonitrile dont l'odeur indique la moindre trace d'acide lactique. On prépare le réactif suivant :

Iode	1,0
Iodure de potassium	0,5
Méthylamine	5,0
Eau distillée	50,0

Pour faire l'essai qualitatif, on filtre 5 cc. du suc gastrique à examiner ; on ajoute au filtratum son volume d'eau, puis de la

potasse à 10 p. 100 jusqu'à forte réaction alcaline ; on fait bouillir pendant quelques minutes, puis on ajoute 1 à 2 cc. du réactif ci-dessus ; l'odeur d'isonitrile qui se produit permet de constater la présence de 0,005 p. 100 d'acide lactique. Si le suc gastrique renferme des produits volatils, il faut préalablement l'évaporer au tiers.

Pour l'essai quantitatif, on évapore au tiers 30 cc. de suc gastrique ; on verse le liquide dans une cornue avec 15 cc. de solution aqueuse de potasse et 0,5 gr. d'iode ; on distille d'abord à une température modérée, puis, successivement, jusqu'à 105 degrés, jusqu'à ce que les 7/10 du liquide contenant tout l'iodoforme soient passés ; on dose celui-ci par pesée ou volumétriquement. Dans le premier cas, on le reçoit sur un filtre taré ; on lave à l'eau et l'on sèche à 60 degrés ; 0 gr. 1 d'iodoforme correspond à 0 gr. 0229 d'acide lactique. La méthode volumétrique est préférable ; on étend le distillatum de 50 cc. d'eau ; on ajoute 50 cc. d'une solution alcoolique de potasse à 10 p. 100 ; on agite jusqu'à transparence du liquide ; on dose l'iode avec une solution N/10 de nitrate d'argent.

Les sels d'urane comme réactifs des phénols. — M. A. Orlow (*Chem. Zeit.* du 7 juin 1902, p. 164). — En 1894, Lamal a indiqué la coloration obtenue par la réaction des sels de morphine sur l'acétate d'urane. On obtient aussi une réaction colorée avec l'acide salicylique, l'acide gallique, le tannin et le pyrogallol, c'est-à-dire avec des corps présentant les caractères du phénol. L'auteur a étudié les colorations obtenues avec une série de phénols.

Les corps suivants donnent une réaction vive : pyrogallol, hydroquinone, acide gallique, acide salicylique et morphine.

Les suivants ne donnent qu'une faible réaction : phénol, eugénol, crésol, résorcine, phloroglucine et naphtol, β-naphtol, gaïacol.

Le thymol ne donne aucune réaction colorée.

Variations journalières de la richesse du lait en matière grasse. — M. M. SIEGFELD (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 716). — L'auteur a examiné pendant un an le lait de dix fournisseurs sur lesquels il avait des renseignements précis permettant d'écarter tout soupçon de falsification ou de négligence. Il est rare d'avoir une régularité absolue ou approximative de la teneur en matière grasse pendant un temps assez long. Le plus souvent, il y a des variations de 0,1 à 0,3 p. 100 entre deux jours successifs. De plus grandes différences sont rares et surviennent plutôt dans les petites exploitations. Il n'y a que pour deux grandes fermes qu'il n'a pas observé de différences supérieures à 0,5 p. 100 entre deux jours consécutifs, mais on en constate dans les exploitations donnant annuelle-

ment 50.000 litres de lait, et, dans quelques cas, ces différences ont atteint 1 p. 100 et même plus. Les grands troupeaux donnent un lait régulier, car les discordances causées par des cas individuels se font moins sentir. Les causes de ces variations sont les changements de saison, une modification dans les rations, les changements de personnel, etc. E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Nouvelle méthode d'analyse des absinthes, par MM. Sanglé-Ferrière, sous-chef du Laboratoire municipal de Paris, et L. Cuniasse, chimiste-expert de la ville de Paris. Travail fait au Laboratoire municipal de la ville de Paris et présenté à l'Académie de médecine en juillet 1902, par M. le professeur Riche. — 1 vol. de 80 pages (Vve Ch. Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 2 fr 50. — La nouvelle méthode que proposent MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse permettra désormais de faire utilement des analyses d'absinthes, ce qui n'était pas possible avec les méthodes fort incomplètes et imparfaites que les chimistes, s'occupant d'analyses de spiritueux, employaient jusqu'à présent. L'absinthe est, comme on le sait, la liqueur spiritueuse la plus visée dans les réglementations qui sont à l'étude et qu'on se propose d'établir au point de vue de l'hygiène. Or, à ce point de vue, on peut demander aux chimistes de répondre aux deux questions suivantes : 1° Quelle est la nature de l'alcool ayant servi à la préparation de l'absinthe; 2° Quelle est la proportion d'essences que renferme cette liqueur.

L'analyse de l'alcool est rendue très difficile par suite de la présence des essences, qui empêchent d'effectuer le dosage des alcools supérieurs par la méthode à l'acide sulfurique. MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse ont eu l'idée ingénieuse d'enlever ces essences en ajoutant de l'eau à l'absinthe pour les précipiter; ils ajoutent ensuite du noir végétal, qui fixe les essences précipitées par l'eau à un état de division extrêmement grand. L'alcool, séparé par filtration du noir, est ensuite distillé et analysé par la méthode ordinaire.

MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse ont imaginé aussi un procédé simple et pratique pour rechercher l'alcool méthylique et caractériser ainsi l'emploi frauduleux des alcools dénaturés dans la préparation de l'absinthe.

Pour le dosage des essences dans l'absinthe, MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse déterminent l'indice d'iode. Ils ont établi l'indice d'iode des diverses essences qui entrent dans la fabrication de l'absinthe, puis ils ont, en prenant comme base les principales formules d'absinthe, établi un coefficient moyen, qui permet de calculer avec une approximation suffisante la teneur en essences des absinthes dont on a déterminé l'indice d'iode.

On le voit, les procédés nouveaux qu'indiquent les auteurs sont des plus faciles à effectuer. Aussi, sommes-nous convaincu qu'ils pourront être d'une application générale et qu'ils rendront de grands services. A la fin de l'ouvrage, on trouve un grand nombre d'analyses d'absinthes exécutées à l'aide des méthodes décrites.

M. le professeur Riche, qui a présenté ce travail à l'Académie de médecine, a insisté tout particulièrement sur son importance et son opportu-

nité; il a rappelé l'attention toute spéciale dont ce spiritueux est actuellement l'objet de la part des hygiénistes et des pouvoirs publics.

X. R.

La cidrerie moderne ou l'art de faire de bon cidre, par Georges Jacquemin, directeur scientifique de l'Institut La Claire, et Henri Alliot, ingénieur agricole, directeur des laboratoires Jacquemin, à Malzéville. — 1 vol. de 712 pages. Chez les auteurs ; pour recevoir l'ouvrage à domicile adresser un mandat-poste de 7 fr. 10 à M. Jacquemin, à Malzéville, près Nancy). — Cet ouvrage, très documenté, justifie bien, pensons-nous, le titre que lui ont donné leurs auteurs. Il est divisé en 6 parties. La première partie est consacrée aux généralités et à l'histoire du cidre; les auteurs y traitent aussi du cidre au point de vue de l'hygiène et donnent tous les renseignements statistiques utiles ou intéressants à connaître.

Vient ensuite la Pomiculture, dans laquelle sont traitées les questions suivantes : Les fruits du pressoir, le semis, le greffage, la culture du pommier à cidre en plein champ, les engrais, la récolte, la culture du poirier, les accidents, les ennemis et les maladies du pommier et du poirier.

Le chapitre suivant, consacré à la cidrification, est un des plus importants et celui que les auteurs ont pu traiter avec la plus grande compétence, en raison des études qu'ils ont entreprises sur la fermentation rationnelle de cette boisson. Les chapitres consacrés à la fermentation, aux levures, aux cidres mousseux, intéresseront vivement les fabricants de cidre et pourront leur servir de guide dans leurs travaux.

Le 4e chapitre traite de la conservation des moûts et des cidres, et les auteurs y mentionnent certaines méthodes indiquées récemment et dont l'application pourra donner de bons résultats.

Le chapitre suivant est relatif aux maladies et aux défauts du cidre, etc.; enfin, le 6e chapitre traite des sous-produits du cidre : les eaux-de-vie de cidre et leur fabrication, l'utilisation des marcs, la fabrication du vinaigre de cidre, la dessiccation des pommes.

On peut voir, par l'énumération rapide que nous venons de faire, que le volume de MM. Jacquemin et Alliot est un traité complet de cidrerie. Nous souhaitons qu'il soit lu par les fabricants de cidre et qu'il contribue à faire progresser une industrie restée jusqu'ici assez routinière.

X. R.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils de Grasse. — 1re série, n° 6, octobre 1902.— Le fascicule n° 6 de ce Bulletin est divisé, comme les précédents, en trois parties. Dans la première partie, consacrée aux travaux scientifiques, nous trouvons les recherches chimiques sur la végétation des plantes à parfum, poursuivies par MM. Charabot et Hébert, et des études sur diverses essences, notamment l'essence de feuilles de mandarinier et l'essence de rose de Russie.

Dans la deuxième partie, consacrée à l'industrie des essences, sont consignés d'intéressants documents sur les huiles essentielles exotiques et indigènes.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les essences.

Actualités scientifiques, par Max de Nansouty (Félix Juven, éditeur, 122, rue Réaumur, Paris). — Prix : 3 fr. 50. — S'instruire en s'amusant, c'est ce que l'on fera en lisant les *Actualités scientifiques* que le savant et spirituel vulgarisateur Max de Nansouty vient de publier. Cette œuvre, tout à la fois littéraire et scientifique, est remplie de bonne humeur, en même temps que d'utiles indications. L'auteur aborde et élucide, avec une égale maestria, les sujets d'actualité qui semblent les plus difficiles à pénétrer, la fabrication de l'air liquide, l'artillerie paragrêle, le ver à soie mécanique, la nourriture en pilules, la recherche des eaux potables, tout ce qu'on peut, en somme, imaginer d'instructif et d'actuel, et cela, en plus de soixante chapitres qui sont d'un mérite achevé par l'agrément du style et par l'exactitude scientifique qui en est le fond. C'est là une lecture dont chacun conservera quelque chose, comme science et comme philosophie, après y avoir trouvé, tout d'abord, une gracieuse distraction.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Laboratoire d'essais du Conservatoire des arts et métiers. — Nos lecteurs savent que le Conservatoire des arts et métiers a été autorisé par le gouvernement à créer des laboratoires d'essais de diverses natures. Bien que ces laboratoire ne soient pas ouverts à tout venant et qu'on ne doive pas y pratiquer les analyses qui sont exécutées dans les laboratoires privés, les dits laboratoires se bornant à faire pour le public les analyses relatives à la résistance des matériaux et celles portant sur des substances insuffisamment connues et non encore employées dans l'industrie, nous croyons devoir publier les tarifs qui ont été établis à la date du 14 mai 1902, pour les divers essais qui seront faits dans ces laboratoires au fur et à mesure de leur installation.

Nous commençons cette publication par le tarif concernant l'essai chimique des *chaux*, *ciments*, *produits réfractaires*, etc., tarif en tête duquel se trouve la mention suivante : « Ces essais ne peuvent être « exécutés que s'ils sont accompagnés d'essais mécaniques ou s'ils doivent « servir de base à l'exécution d'autres essais. »

ANALYSES COMPLÈTES (1)

	Quantités	Prix
Argile	0 k. 500	25 fr.
Calcaire	0 500	25
Chaux	0 500	20
Ciment	0 500	20
Laitier	0 500	20
Pouzzolane	0 500	25
Gypse ou plâtre	0 500	20

(1) Ces analyses comprennent les dosages suivants : silice combinée, sable quartzeux, alumine, sesquioxyde de fer, chaux, magnésie, acide sulfurique, perte au feu — La détermination des alcalis séparés est fixée à 10 francs.

	Quantités	Prix
Produit réfractaire	0 k. 500	25 fr.
Ardoise	0 500	25
Cendres d'un combustible	0 500	20
Roche privée de bitume	0 500	25

ANALYSES PARTIELLES

Détermination :

De la silice totale	0 k. 500	3 fr.
Du sable quartzeux	0 500	5
De l'argile dans une pâte à ciment	0 500	3
De l'alumine	0 500	5
Du fer	0 500	5
De la magnésie	0 500	5
De l'acide sulfurique	0 500	5
Du soufre	0 500	5
Des alcalis séparés	0 500	10
De l'acide carbonique	0 500	5
De la chaux	0 500	5
Des pyrites dans l'ardoise	0 500	5
De la proportion des sels solubles dans les pierres.	0 500	5
De la proportion des sels solubles dans les briques et les tuiles	0 500	5
De la proportion de bitume dans une roche ou un asphalte	0 500	5
De la perte au feu d'une chaux ou d'un ciment	0 500	2 fr. 50
Dans une chaux hydraulique de la chaux soluble dans l'eau sucrée	0 500	2
Dans un ciment de grappiers de la chaux soluble dans l'eau sucrée	0 500	2
De la silice soluble dans une pouzzolane	0 500	5

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

JEUNE INGÉNIEUR-CHIMISTE sortant d'un grand laboratoire industriel, œnologique et agricole, cherche emploi dans l'industrie ou dans un laboratoire. Références sérieuses. S'adresser au Bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris 3e, aux initiales J. R.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de la fécule dans les produits de la charcuterie,

Par M. D. Crispo,
Directeur du Laboratoire d'analyses de l'Etat, à Anvers.

Chargé par le service d'inspection des denrées alimentaires de rechercher une méthode permettant de doser la fécule dans les produits de la charcuterie, je me suis arrêté au procédé suivant, qui est aussi simple que pratique et qui donne des résultats suffisamment exacts pour ce genre de recherches. Aucun autre procédé (dissolution par la diastase, l'acide salicylique, le chlorure de zinc) ne conduit aussi sûrement et aussi rapidement au résultat cherché.

Une prise d'essai de 50 gr. est placée dans un tamis n° 80, et le tamis est placé dans une capsule contenant de l'eau, de manière que le tamis plonge à moitié dans l'eau ; on malaxe la viande avec la main ; la fécule passe à travers le tamis et tombe dans la capsule, en entraînant un peu de graisse, qui surnage ; on soulève le tamis et on lave la viande en malaxant toujours, jusqu'à ce que l'eau passe claire ; on laisse déposer la fécule pendant 12 heures, puis on la lave cinq ou six fois par décantation ; les lavages enlèvent la graisse ; on délaye la fécule dans de l'eau contenant 5 gr. de potasse ; on chauffe au bain-marie, jusqu'à clarification, et l'on porte le volume à 250-500 cc. ; on décolore au noir de sang ; on filtre et l'on polarise. Le nombre de degrés saccharimétriques au tube de 20 cm. (Schmidt et Hænsch), multiplié par 0,10173, donne la fécule anhydre contenue dans 100 cc. de solution ; on calcule pour 100 de matière, et l'on corrige le résultat, en admettant que la fécule contient 18 p. 100 d'eau, et qu'il y a une perte inévitable de 11 p. 100 (1).

En opérant ainsi sur des mélanges de composition connue, j'ai obtenu les résultats suivants :

	Mélange en pleine putréfaction		Mélange frais	
	Fécule ajoutée	Trouvée	Fécule ajoutée	Trouvée
1	6 p. 100	3,04 p. 100	4 p. 100	4,26 p. 100
2	8 —	8,52 —	10 —	8,54 —
3	10 —	9,36 —	14 —	14,60 —
4	12 —	12,68 —	8 —	7,50 —

(1) J'ai indiqué ce nouveau procédé de dosage de la fécule dans les *Annales de chimie analytique* du 15 septembre 1899, p. 290.

Les deux dosages défectueux sont dus, sans doute à un malaxage insuffisant.

Ce procédé n'est pas applicable au dosage du pain.

Application du nitro-prussiate sodique à la recherche des composés stanneux,

Par M. Juan Fagès.

Un des réactifs employés pour caractériser les composés stanneux est le ferricyanure ferrique ou le mélange de chlorure ferrique et de ferricyanure de potassium, qui produit un précipité de bleu de Turnbull par l'action réductrice des dits composés. On sait que cette réaction est très sensible, quoique peu caractéristique, car un grand nombre de corps réducteurs agissent de la même façon.

En étudiant l'action des corps réducteurs sur le nitro-prussiate sodique, j'ai constaté que ce sel peut être substitué au ferricyanure ferrique, de sorte qu'en opérant dans des conditions déterminées, on obtient aussi la production du précipité bleu avec la même sensibilité, mais de façon tout à fait caractéristique pour les composés stanneux.

On sait que plusieurs corps réducteurs, en milieu alcalin, donnent, lorsqu'on les additionne de nitro-prussiate sodique, des réactions variables, souvent complexes, qui se manifestent parfois par des colorations plus ou moins caractéristiques. Si l'on acidule la liqueur alcaline, colorée ou non, avec de l'acide chlorhydrique, la coloration change parfois, disparaît aussi, mais toujours un excès suffisant d'acide produit la décoloration ou une coloration rosée. Si l'on fait agir sur ce liquide, d'une part, une solution de chlorure ferrique et, d'autre part, une solution de ferricyanure de potassium, on remarque qu'il se produit des réactions différentes, suivant le corps réducteur qui a été employé au début de l'opération.

Trois cas peuvent se présenter :

1° Ni le chlorure ferrique ni le ferricyanure potassique ne modifient sensiblement le liquide acide. Ce cas se produit lorsque le corps réducteur n'a pas réagi sur le nitro-prussiate en liqueur alcaline ou bien lorsque, ayant réagi, le nitro-prussiate se regénère au moment où l'on rend la liqueur acide. Les réducteurs de ce groupe ne produisent de colorations ni dans le liquide alcalin, ni dans le liquide acide.

A ce groupe se rattachent notamment les sulfites, les hyposulfites, les antimonites, les hypophosphites et les arsénites ;

2° Dans le liquide acide final, le chlorure ferrique précipite du bleu de Prusse, mais le ferricyanure de potassium ne produit rien ; il y a donc, dans ce liquide acide, de l'acide ferrocyanhydrique, mais non des sels ferreux. Dans ce cas, le liquide primitif alcalin prend, avec le nitro-prussiate sodique, une couleur intense, généralement rouge, à moins que l'alcali ne soit en grand excès. Un excès d'acide décolore la solution, mais auparavant il se produit quelquefois une coloration bleue, selon le réducteur, la concentration, l'acide employé et la façon d'opérer.

C'est dans ce liquide décoloré ou à peu près par l'excès d'acide que le chlorure ferrique produit la réaction caractéristique des réducteurs de ce groupe, dont les principaux sont les sulfures solubles, et plusieurs composés organiques (aldéhydes, acétones, etc.), dont la recherche au moyen du nitro-prussiate sodique est très connue.

3° Dans le liquide acide final, le chlorure ferrique ne précipite pas, ou faiblement, mais le ferricyanure de potassium produit un précipité bleu. Il y a donc, dans ce liquide, des sels ferreux et peu ou point d'acide ferrocyanhydrique. Dans ce cas, le liquide alcalin primitif se colore au moment où on l'additionne de nitro-prussiate, et l'addition d'acide chlorhydrique produit toujours la coloration ou le précipité bleu, mais d'une manière différente de ce qui se produit dans le cas précédent. Cependant, un excès d'acide chlorhydrique peut aussi décolorer la solution ou bien la faire virer au rose pâle, qui, au contact de l'air, devient de nouveau bleu ; dans ce liquide rosé ou faiblement bleu, le ferricyanure potassique donne le précipité bleu intense caractéristique des réducteurs de ce groupe, qui sont les sels stanneux et ferreux et quelquefois les sulfures solubles.

D'après ce qui précède, on voit qu'on peut appliquer le nitro-prussiate sodique à la caractérisation des sels stanneux.

Si à une solution stanneuse diluée et rendue alcaline on ajoute quelques gouttes d'une solution de nitro-prussiate sodique, il se produit une coloration rouge-gris persistante, qui vire au bleu lorsqu'on l'additionne peu à peu d'acide chlorhydrique, et qui se décolore par un excès de celui-ci. Si, l'on ajoute ensuite une solution de ferricyanure potassique, il se forme un précipité bleu intense (bleu de Turnbull).

La coloration rouge-gris est la moins intense des trois, mais elle suffit, dans la plupart des cas, pour déceler le composé stanneux ; la stabilité de la coloration ne permet pas de la confondre avec celle que donnent les arsénites dans les mêmes conditions, et qui est fugace.

Il est nécessaire d'ajouter de la soude ou de la potasse au sel stanneux ; sans cela, aucune des trois phases de la réaction n'a lieu, de même que si l'on ajoute la solution stanneuse au nitro-prussiate sodique préalablement alcalinisé.

Si le sel stanneux se trouve en très petite quantité, la première coloration bleue disparaît bientôt, et il faut, par conséquent, aciduler par l'acide chlorhydrique dilué. Si, au contraire, le composé stanneux est abondant, l'addition d'acide chlorhydrique ne produit pas une coloration bleu franc, mais une couleur gris foncé verdâtre, presque opaque, plus difficile à décolorer avec l'excès d'acide, mais également caractéristique.

La réaction doit se faire à froid, comme toutes les réactions où l'on emploie le nitro-prussiate en solution alcaline, car on sait qu'en chauffant une solution de cette nature, il se produit du ferrocyanure sodique et de l'hydrate ferrique, et, par conséquent, l'addition ultérieure d'acide chlorhydrique donnerait toujours un précipité bleu.

Dosage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique dans les airs viciés,

Par M. Ferdinand Jean.

A côté d'intoxications aiguës et mortelles, causées par l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, dont les exemples répétés et récents ont ému le public, les intoxications lentes, résultant d'un manque de ventilation, de foyers de chauffage défectueux, de fissures ou de crevasses dans le corps des cheminées, ne sont pas moins dangereuses pour la santé ; car, ces gaz n'affectant pas l'odorat, on n'en peut déceler la présence que par une analyse compliquée de l'air suspect ou par une expérimentation physiologique très délicate.

Nous avons pensé que le corps médical ferait bon accueil à un appareil simple et pratique, qui permettrait de faire rapidement, au point de vue de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique à dose anormale, l'examen des airs confinés, viciés ou suspects.

L'appareil qui fait l'objet de cette note nous paraît répondre aux conditions que comportait la solution de la question ; il permet, en effet, non seulement de déceler la présence de traces d'oxyde de carbone, mais encore de déterminer quantitativement la dose d'oxyde de carbone et d'acide carbonique contenue dans l'air vicié, et cela automatiquement, sans exiger de l'opérateur des connaissances scientifiques, ni l'habitude des manipulations.

Notre appareil est constitué par trois flacons laveurs en

verre, A, B, C, contenant chacun un réactif. Ces laveurs sont raccordés par un tube de caoutchouc à un aspirateur double, à renversement, de 10 litres de capacité, muni d'un niveau gradué par demi-litres, et dont le débit est réglé de façon à faire passer lentement l'air dans les laveurs, à raison de 10 litres par heure.

Le laveur C porte un petit tube de verre, garni d'ouate hydrophile destinée à retenir les poussières en suspension dans l'air, sur lequel on fixe le tube de caoutchouc qui sert à puiser l'air, par aspiration, dans la pièce dont il s'agit d'étudier l'air.

Le laveur A renferme 50 cc. d'une solution de chlorure de palladium au millième, aussi neutre que possible. Sous l'action d'une certaine quantité d'oxyde de carbone, il se forme du palladium, reconnaissable au dépôt noirâtre qui se produit, d'abord, sur les parois des tubes, à la partie supérieure du laveur ; on observe ensuite, si l'on pousse l'opération, la formation d'une poudre noire et la décoloration partielle du réactif.

Le chlorure de palladium peut être remplacé, dans le laveur A, par une solution de nitrate d'argent ammoniacal au centième, qu'on prépare en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, jusqu'à formation d'un commencement de précipité d'oxyde d'argent.

Nous avons constaté qu'une semblable solution, filtrée et employée à froid, possède, à l'égard de l'oxyde de carbone, exactement le même degré de sensibilité que le chlorure de palladium. Sous l'action de l'air contenant de l'oxyde de carbone, ce réactif prend une légère coloration violacée, puis forme un précipité noir, si l'on fait passer un plus grand volume d'air contenant des traces d'oxyde de carbone.

Nous avons déterminé expérimentalement la sensibilité initiale de ces deux réactifs, en faisant passer, dans le flacon laveur, de l'air mélangé avec des volumes déterminés d'oxyde de carbone, et nous avons constaté que les réactifs en question indiquaient la présence de l'oxyde de carbone lorsque 8 à 10 cc. d'oxyde de carbone dilués dans l'air avaient traversé le flacon laveur.

Le deuxième flacon B contient 5 cc. de soude ou de potasse demi-normale, additionnée de 45 cc. d'eau et colorée assez fortement avec du bleu C4B. Expérimentalement, nous avons reconnu que, pour faire virer au bleu franc la teinte rouge violacé de l'indicateur, il faut faire passer dans le laveur 88 cc. d'acide carbonique mélangé dans n'importe quel volume d'air.

C'est à dessein que nous avons diminué la sensibilité du réactif, afin de ne pas avoir à tenir compte de l'acide carbonique

contenu normalement dans l'air, ou qui peut s'y trouver à petite dose ; l'air confiné ne devenant impropre à la combustion des bougies qu'à la dose de 4 à 5 pour 100 en volume, il était, en effet, inutile de déterminer des doses d'acide carbonique inférieures à 1 pour 100.

Le laveur C contient de l'acide sulfurique à 66° Baumé ; il est destiné à retenir les carbures d'hydrogène et autres composés organiques volatils que l'air vicié par la respiration ou la combustion renferme souvent en petites quantités ; la présence de ces corps est indiquée par la coloration jaune plus ou moins foncée que prend l'acide sulfurique au cours du barbotage de l'air dans le laveur.

L'appareil étant monté et mis en communication, d'une part, avec l'aspirateur d'air et, d'autre part, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec la pièce dont on se propose d'analyser l'air, il suffit d'ouvrir le robinet de l'aspirateur et de noter, d'après le nombre de litres d'eau écoulés, le volume d'air ayant passé dans les laveurs, pour que le réactif A indique la présence de l'oxyde de carbone et le volume d'air qui a été nécessaire pour faire virer au bleu le réactif B.

Sachant que 8 à 10 cc. d'oxyde de carbone et 88 cc. d'acide carbonique sont nécessaires pour influencer les réactifs A et B ; connaissant, d'autre part, les volumes d'air qui ont traversé le système de laveurs, il devient très simple de calculer la teneur de l'air analysé en oxyde de carbone et en acide carbonique.

Si, par exemple, il a fallu, pour influencer le réactif A, faire passer 20 litres d'air, on saura que cet air renferme de $\frac{4}{10000}$ à $\frac{5}{10000}$ d'oxyde de carbone. Si, pour faire virer le réactif B, il a fallu 3 litres d'air, c'est que l'air analysé renferme 2,9 pour 100 d'acide carbonique en volume.

Les essais qui ont permis d'établir la sensibilité initiale des réactifs ayant été faits avec de l'air à 18 degrés, on peut ramener les données analytiques fournies par l'appareil au volume d'air à 0 degré ou, par application de la formule de dilatation de l'air, si l'analyse a porté sur de l'air à une température différente de 18 degrés, au volume d'air à 18 degrés.

On voit que cet appareil permet de doser des quantités très faibles d'oxyde de carbone et d'acide carbonique dans les airs viciés, et cela par simple mesure du volume d'air ayant traversé l'appareil, résultats qu'on ne peut obtenir par les méthodes compliquées d'analyse gazométrique.

Sur la détermination du poids moléculaire moyen des acides gras fixes,

Par M. L. Philippe,
Préparateur au Muséum d'histoire naturelle.

Tous les corps gras n'étant pas formés des mêmes glycérides en mêmes proportions, il peut être utile, pour déterminer leur nature et leur origine, de connaître le poids moléculaire moyen des acides gras qui les composent.

En général, on calcule ce poids moléculaire en partant de l'acidité : si 1 gramme d'acides gras s'est combiné à *a* grammes de potasse, on a :

$$PM = \frac{56,1}{a}$$

Pour déterminer *a*, on a deux moyens, dont le premier consiste à mettre une quantité connue d'acides en présence d'une quantité équivalente de potasse, ce qui donne l'*indice de saturation* ou *indice d'acidité* ; le second moyen consiste à employer un excès d'alcali et à doser cet excès à l'aide d'un acide minéral titré ; pratiquement, on opère sur le glycéride : c'est l'*indice de saponification* ou de *Kœttstorfer*. En ramenant cette quantité de potasse à ce qu'elle serait pour des acides gras, c'est-à-dire en divisant l'indice de saponification par l'indice de Hehner, soit 0,95 environ, on devrait avoir un nombre identique à celui déterminé par saturation directe.

Le plus souvent, il n'en est rien, de sorte que les deux poids moléculaires, calculés par la formule ci-dessus, sont différents, celui obtenu avec l'indice de saturation étant plus élevé que celui fourni par l'indice de saponification corrigé.

A quoi cela tient-il ? Deux auteurs gênois, MM. Tortelli et A. Pergami (1), ayant constaté, pour des huiles plus ou moins vieilles ou pour des acides exposés à la lumière, une différence de quelques unités dans les deux poids moléculaires, conclurent qu'il se forme, avec le temps, au sein des glycérides, des sortes d'anhydrides internes ou lactones, et que cette perte d'acidité, qui se traduit ensuite par une augmentation de poids moléculaire, est une fonction de l'âge de l'huile. Comme conclusion pratique, ils considéraient cette différence entre les deux poids moléculaires comme constituant un moyen d'apprécier le vieillissement de l'huile.

(1) *Moniteur scientifique*, juin 1902.

A la vérité, les résultats de leurs expériences sont peu nets ; quelques-uns sont même discordants, et l'explication qu'ils donnent ne paraît pas bien fondée.

Au moment de la publication de leur mémoire, nous terminions un travail sur l'huile de capock. Pour cette huile, la différence entre les deux poids moléculaires est extraordinairement grande : tandis que, dans les exemples cités par MM. Tortelli et Pergami, elle est en moyenne de 8 ou 9 unités, exceptionnellement de 19 et 20, elle était, pour l'huile de capock, de 130 unités.

Nous avons recherché la cause de cette anomalie : elle tient à une anhydrisation des acides, laquelle se fait pendant le lavage, après la saponification.

Si l'on détermine l'indice de saturation avec des acides en partie anhydrisés, et c'est le cas des acides préparés selon la méthode habituelle, comme on ne met pas un excès d'alcali, les anhydrides ne se décomposent pas : l'acidité est faible et le poids moléculaire élevé.

Au contraire, en déterminant l'indice de saponification, la potasse en excès hydrate les anhydrides, et le poids moléculaire redevient normal.

MM. Tortelli et Pergami pensent que ces anhydrides préexistent dans l'huile, en quantité d'autant plus grande qu'elle est plus vieille ; nous disons, au contraire, qu'ils se forment pendant le lavage prolongé à l'eau bouillante et que cette formation, probablement fonction de l'âge de l'huile, est aussi fonction d'autres causes mal déterminées, si bien qu'elle ne saurait être prise comme indicatrice de l'ancienneté de l'huile.

Voici la progression des poids moléculaires (déterminés par l'indice de saturation) des acides gras de l'huile de capock soumis à la chaleur :

	Poids moléculaire moyen
Acides gras fixes au début	274
Bouillis pendant 10 minutes avec un excès d'eau, ce lavage étant répété 3 fois........................	308
Maintenus pendant 5 heures sur de l'eau à une température voisine de l'ébullition.	383
Mis avec de l'eau dans un tube scellé et chauffés pendant 8 heures à 100 degrés.	412
Chauffés pendant 8 heures à 102 degrés dans le vide sec....................	421

Pour les autres huiles, cette variation est bien moins forte :

ACIDES GRAS FIXES D'HUILES	POIDS MOLÉCULAIRE		DIFFÉRENCE observée
	Avant chauffage	Après 8 heures de chauffe	
Huile de ricin	312	315	+ 3
» d'amande douce (vieille)	300	314	+ 14
» de coton.	274	285	+ 11
» d'arachide.	283	292	+ 9
» d'olive	275	270	— 5
» de lin	285	284	— 1
» de colza	305	307	+ 2

Nous n'avons pas déterminé les indices de Kœttstorfer correspondants ; ils auraient conduit à des poids moléculaires évidemment inférieurs à ceux de la première colonne, mais la différence eût été faible.

En résumé, pour avoir le poids moléculaire des acides gras fixes, acides tels qu'ils sont combinés à la glycérine, c'est l'indice de Kœttstorfer qu'il faut employer.

Pour avoir le poids moléculaire des acides à l'état libre, après une plus ou moins grande transformation, c'est l'indice de saturation qu'il convient de prendre. Le nombre qu'on calcule dans ce cas, est le même que celui que donnerait une mesure ébullioscopique : c'est donc réellement le poids moléculaire des acides anhydrisés.

Au point de vue spécial qui nous occupe ici, celui de l'analyse des matières grasses, c'est l'indice de Kœttstorfer qu'on doit recommander ; voici la façon de le déterminer sur de petites quantités d'acides gras :

On pèse dans une petite coupelle de verre de 15 mm. environ de diamètre, coupelle qu'on a faite soi-même, environ 0 gr. 3 d'acide gras à un milligramme près ; on la place au fond d'une fiole conique, et l'on verse 40 cc. d'une solution alcoolique de potasse à 2 gr.8 par litre (c'est-à-dire une solution N/20) ; on laisse pendant 1/2 heure au bain-marie ; on titre en présence de la phénolphtaléine l'excès de potasse à l'aide de l'acide sulfurique décinormal.

Parfois l'hydratation est assez longue ; il convient de s'assurer qu'elle est complète en faisant deux dosages avec des durées de chauffe différentes.

Voici un exemple relatif à un échantillon d'acide ricinoléique vieux :

				Poids moléculaire obtenu par l'indice de saponification
L'excès de potasse a agi pendant	10	minutes	à froid......	434
—	10	—	au bain-marie	335
—	1/2	heure	—	308
—	3/4	—	—	303
—	1	—	—	303

Quant à la variation du poids moléculaire des acides sous l'influence du temps, nous ne pouvons rien affirmer de précis.

Digesteur-lixiviateur pour l'essai de la gutta-percha,

Par M. Maurice Pontio.

L'appareil représenté par la figure ci-jointe est destiné aux essais chimiques de la gutta-percha et du caoutchouc.

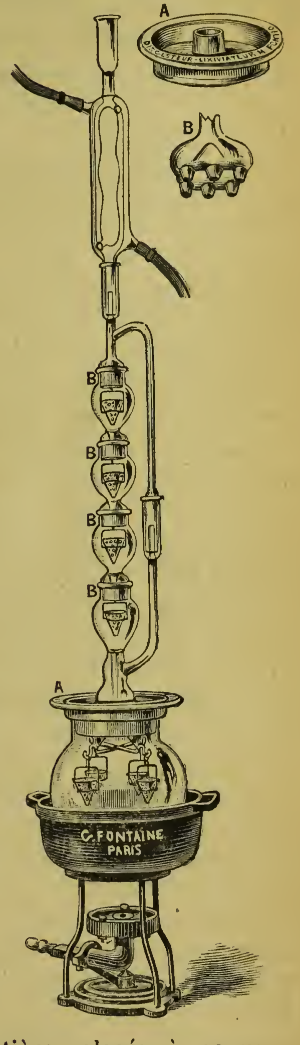
Exposé à la Société chimique le 17 mai 1902 par la maison Fontaine (constructeur à Paris), il est employé depuis cette époque au Laboratoire de l'Administration des Postes et Télégraphes pour l'analyse des guttas servant à la fabrication des câbles, ainsi que des gommes et caoutchoucs soumis au contrôle de l'Administration.

Cet appareil a pour but de permettre au chimiste d'effectuer simultanément et dans le même laps de temps l'analyse de huit échantillons différents La disposition d'une série de quatre ampoules, placées les unes au-dessus des autres et formant le lixiviateur, permet d'obtenir un lavage complet des échantillons qui ont été soumis au préalable à une digestion suffisante dans un liquide approprié contenu dans le ballon digesteur.

Description de l'appareil. — Le *digesteur-lixiviateur* se compose des pièces suivantes : un ballon de deux litres A, à large ouverture rôdée ; T est un tampon de verre, formant bouchon principal du ballon, et au centre duquel une autre ouverture, également rôdée, reçoit la partie inférieure du lixiviateur L, formant bouchon complémentaire. Ce lixiviateur est formé de quatre ampoules à extrémités rôdées ; chaque ampoule 1, 2, 3, 4, est munie, à l'intérieur de sa partie rôdée, d'une pomme d'arrosoir *p*, dont chaque trou est représenté par un étirement de verre de 3 à 4 millimètres de longueur ; au-dessous de la pomme d'arrosoir, se trouve une traverse permettant de supporter un panier *p'*, en fil de platine ou de nickel, qui lui même reçoit un

petit entonnoir de verre percé, sur toute sa surface, de trous très petits et rapprochés.

L'extrémité inférieure du lixiviateur rentrant dans le tampon T est munie également d'une traverse qui supporte une potence en croix P, montée sur fil de platine ou de nickel. A l'extrémité de chaque branche de la potence, est placé un crochet, sur lequel on adapte un panier déjà mentionné, et dans ce panier un entonnoir à trous.



La partie supérieure du lixiviateur, qui forme bouchon et qui s'adapte sur l'ampoule 4, porte, soudé sur un côté, un tube à dégagement de vapeurs, lequel vient s'emboîter dans un autre tube muni d'une cuvette formant fermeture hydraulique et soudé à la partie inférieure de l'ampoule 1.

Analyse de la gutta-percha et mode opératoire. — On pèse exactement 0 gr. 5 de gutta-percha, réduite en grains aussi petits que possible; la matière est introduite dans un petit entonnoir à trous, numéroté, et celui-ci est pourvu d'un filtre plié en quatre, dont on a pris également le poids. (Nous nous servons de filtres Schleicher et Schull n° 589 de 7 centimètres; ces filtres sont constamment tenus enfermés dans un endroit sec, une balance contenant du chlorure de calcium, par exemple. Ils sont tarés immédiatement en sortant de cet endroit, puis, après digestion et dessiccation de la matière, placés à nouveau pendant dix minutes au même endroit, afin de permettre au papier de reprendre son humidité normale, et pesés ensuite. Il y a lieu de faire une correction provenant de la perte du filtre par le dissolvant. A cet effet, on prend quatre filtres pesés; on les soumet pendant douze heures à une digestion soit dans l'alcool absolu, soit dans le chloroforme ou le toluène, suivant le

dissolvant nécessaire ; on dessèche à 100 degrés pendant une heure; les filtres sont ensuite placés pendant dix minutes à l'endroit d'où on les a pris et pesés à nouveau. La correction est de 4 à 5 milligrammes par filtre au maximum).

Quatre échantillons de gutta, pesés, sont placés de la même façon dans leur entonnoir respectif, et ceux-ci sont suspendus aux crochets de la potence, au moyen des petits paniers spéciaux mentionnés plus haut.

Le ballon-digesteur de l'appareil étant placé sur un bain de sable ou au bain-marie, suivant la nature de l'élément à doser, on y introduit soit de l'alcool absolu, si ce sont les résines de la gutta dont on veut connaître la teneur, soit du chloroforme ou du toluène, si ce sont les impuretés. La quantité de liquide dans le ballon doit être telle que les entonnoirs immergent de moitié à peu près.

Généralement, lorsqu'on a un certain nombre d'analyses de ce genre à effectuer, on emploie deux appareils fonctionnant simultanément. L'un sert à doser les résines, l'autre les impuretés.

La digestion dure douze heures environ. Le liquide, quel qu'il soit, est immédiatement porté à l'ébullition; la flamme est réglée ensuite une fois pour toutes, de façon à avoir une ébullition modérée et afin d'éviter les soubresauts du liquide qui pourraient nuire à la bonne marche de l'opération.

Supposons l'appareil en marche et garni en haut et en bas de huit échantillons à la fois ; les quatre échantillons placés dans le lixiviateur ont déjà subi la première phase de l'opération, c'est-à dire la digestion de douze heures; pendant que les quatre du bas subissent la digestion, le liquide qui distille lave en même temps les quatre du haut placés dans leur ampoule respective.

La disposition de l'appareil est telle que le liquide qui distille, aussi bien que celui qui se condense sur les parois du tampon, ne peut retomber dans les entonnoirs du bas, et ceci pour éviter des débordements.

La digestion terminée, les échantillons du haut sont enlevés et remplacés par ceux du bas. Ceux-là sont desséchés à l'étuve, puis pesés, en observant les précautions que nous avons indiquées plus haut.

Sur le dosage du tannin,

Par M. H. Cormimbœuf.

On a publié de nombreuses méthodes pour le dosage du tannin; il en est peu cependant qui donnent des résultats exacts ; en raison de l'importance toujours croissante que prend ce corps dans l'industrie, et surtout en œnologie, il serait à souhaiter que

le chimiste eût entre les mains une méthode certaine, pouvant le renseigner sur les divers produits qui sont vendus comme tannins et que le commerce livre à différents prix.

Depuis longtemps, je suis à la recherche de ce desideratum et malheureusement je n'ai pu rencontrer une méthode sur laquelle on puisse véritablement compter, sauf cependant celle qui a été décrite par M. A. Thompson dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, il y a quelques semaines, et qui me semble appelée à un certain avenir.

J'essaie les nouveaux procédés dont j'ai l'occasion de lire la description dans les revues; c'est ainsi que j'ai expérimenté le procédé publié dans ce Recueil par M. Crouzel (1). Ce procédé, au premier abord, paraît très pratique, et j'avais espéré rendre cette méthode volumétrique, c'est-à-dire plus rapide encore. Celle-ci est basée sur la précipitation du tannin par l'analgésine, ce composé, d'après l'auteur, fournissant un tannate d'analgésine complètement insoluble dans l'eau et dans un excès de précipitant.

J'essayai donc de mettre en pratique les indications données, en les suivant de point en point, mais, malheureusement, au premier essai, je reconnus que les résultats étaient loin d'être aussi précis que les conclusions indiquées.

Supposant qu'il pouvait exister des tannins se conduisant, à l'égard de l'analgésine, autrement que ceux expérimentés par M. Crouzel, j''entrepris une série d'essais sur les diverses variétés commerciales, comme les tannins à l'éther, à l'alcool, à l'eau, venant de diverses sources, et, à mon grand regret, je n'ai pu obtenir que des résultats négatifs, tout aussi bien avec les uns qu'avec les autres, et les conclusions que j'ai pu tirer de mes essais sont les suivantes:

L'analgésine précipite bien une solution tannique, et le précipité blanchâtre obtenu se transforme, comme il a été indiqué par M. Crouzel, en une substance résineuse jaunâtre s'attachant fortement aux parois des vases où se fait la précipitation ; ce précipité, additionné de bicarbonate de soude, se transforme bien aussi en une matière jaunâtre assez divisée, facilement filtrable, que surnage une liqueur verdâtre ; mais, contrairement à ce que dit M. Crouzel, ce précipité n'est pas complètement insoluble dans l'eau, car celle-ci le dissout très facilement lorsqu'on veut le laver sur un filtre pour le purifier et le débarrasser des substances étrangères. De plus, ce même précipité, abandonné dans l'eau-mère pendant un temps même très court, disparaît presque com-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1902*, p. 373.

plètement, et, au bout d'une heure au plus, on n'obtient plus qu'une solution de couleur foncée, sans trace appréciable du précipité primitif. De ces faits, on peut conclure que le soi-disant tannate d'analgésine est soluble dans l'eau pure et qu'il est soluble aussi à la longue dans son eau-mère. La méthode basée sur la réaction indiquée par M. Crouzel ne peut donc être utilisée, pour le dosage du tannin, dans les conditions indiquées dans les *Annales*.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Essai des combustibles. — M. L. BRANDON (*Bulletin technologique de la Société des anciens élèves des Ecoles nationales d'arts et métiers,* 1902, p. 310). — L'échantillon ayant été prélevé avec tous les soins habituels, on peut avoir à effectuer :

1° L'analyse chimique immédiate ;
2° L'analyse chimique élémentaire ;
3° Des essais spéciaux, tels que :
   a. Pouvoir agglutinant ;
   b. Altération à l'air ;
   c. Fusibilité des cendres ;
4° La détermination du pouvoir calorifique

L'auteur examine successivement et en détail ces diverses opérations :

1° *Analyse chimique immédiate.*

Dosage de l'humidité à l'arrivage. — 500 gr. de charbon sont pulvérisés, puis étendus sur une plaque de tôle tarée ; on dessèche, de préférence, à l'étuve ou au bain de sable, vers 100 ou 105 degrés, puis on pèse.

Dosage de l'humidité de l'échantillon en poudre. — Se fait comme le précédent sur 10 gr. de charbon pulvérisé : on chauffe au creuset jusqu'à poids constant. Si la houille s'altère à la chaleur, on la dessèche dans un courant d'hydrogène sec, et l'on retient l'eau par SO^4H^2.

Détermination de la teneur en cendres. — On opère sur 1 ou 2 gr. de charbon en poudre dans une capsule de platine chauffée avec un brûleur à gaz ou bien dans une nacelle de porcelaine chauffée au four à moufle. On chauffe progressivement et avec précaution jusqu'à ce qu'on ne voie plus de points noirs. On pèse. Comme vérification, on brûle dans quelques cc. d'alcool.

Les principales causes d'erreur sont : la transformation du carbonate de chaux en chaux vive, sulfure ou sulfate, la réduction des sulfates, la décomposition des sulfures ou leur transforma-

tion en sulfates, puis en oxydes. Les écarts de ce fait ne dépassent guère 0,3 p. 100.

Détermination de la teneur en matières volatiles. — On chauffe 1 ou 2 gr. de poudre de charbon sur un brûleur à gaz dans un creuset de platine avec couvercle à orifice. On arrête dès la disparition de toute fumée ou flamme à l'orifice. On peut encore chauffer au sein de charbon de bois, dans un petit creuset en porcelaine placé lui même dans un creuset en terre. On doit faire plusieurs essais.

Dosage du soufre. — On emploie le procédé d'Eschka modifié : 1 gr. de charbon est mélangé avec 0 gr. 50 de carbonate de soude et 1 gr. de magnésie calcinée. On chauffe au rouge sombre dans un creuset de platine. Le mélange devient jaune, rouge et brunâtre. On reprend par l'eau bouillante; on ajoute de l'eau bromée pour oxyder le sulfure de sodium ; on porte à l'ébullition ; on filtre et on lave à l'eau chaude ; on additionne la solution de HCl ; on fait bouillir pour chasser le brome, et l'on précipite par le chlorure de baryum ; on pèse le sulfate de baryte.

Analyse des cendres. — On opère sur 5 gr. On dose successivement SiO^2, Fe^2O^3, H^2O, CaO, MgO, SO^4H^2, Ph par les procédés ordinaires.

2° *Analyse chimique élémentaire.* — On l'effectue très rarement dans l'industrie.

3° *Essais spéciaux.* — *Pouvoir agglutinant.* — La houille est mélangée avec un corps réfractaire inerte et chauffée en vase clos. Sous forme de culot solide, la houille retient une quantité d'autant plus grande de cette matière qu'elle est plus collante. On emploie le sable passant au tamis de 100 mailles par centimètre carré et restant sur celui de 400 mailles.

Altération des houilles. — Les houilles altérables renferment de l'acide ulmique.

On chauffe 10 gr. de houille à l'ébullition avec 500 à 600 cc. de KOH à 10 p 100. On filtre. La solution filtrée est additionnée de HCl ; l'acide ulmique précipite et donne une coloration brune plus ou moins intense.

Fusibilité des cendres. — Rien de particulier ; elle se déduit de la composition chimique.

4° *Détermination du pouvoir calorifique.* — Détermination par le calorimètre. On emploie la bombe de Mahler.

Procédé Berthier. — Il est basé sur la loi de Welter. On prend 1 gr. de charbon en poudre très fine et 40 gr. d'oxychlorure de plomb. On couvre avec 30 gr. d'oxychlorure et une couche de 6 millim. de verre pilé. On met le tout dans un creuset de terre réfractaire, qu'on lute soigneusement. On chauffe ; on pèse le régule de plomb. Le poids du culot de Pb, multiplié par 237, exprime le pouvoir calorifique.

Détermination d'après l'analyse immédiate. — On applique la formule de Goutal (1).

Détermination d'après l'analyse élémentaire. — On utilise la formule bien connue de Dulong. Le procédé le meilleur est celui de l'obus de Mahler.

L'auteur termine par de judicieuses considérations sur l'utilisation d'un combustible pour un usage donné.

Dosage de l'alcool en solutions très diluées. — M. ARGENSON (*Bull. Soc. chim.* du 5 octobre 1902, page 1.000). — Le principe de la méthode est le suivant : la solution alcoolique, très diluée, est distillée en présence de l'acide chromique, de manière à faire passer la majeure partie de l'alcool à l'état d'aldéhyde. Ce corps est caractérisé, dans le distillatum, au moyen de la solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. L'intensité de la coloration violette obtenue indique la proportion d'aldéhyde et, par suite, celle d'alcool.

Voici comment l'auteur prépare la solution de fuchsine décolorée : on dissout à chaud 0 gr. 25 de fuchsine dans 500 cc. d'eau qu'on a fait préalablement bouillir pour en chasser l'air; après refroidissement, on fait passer dans la solution un courant très lent d'acide sulfureux; on arrête l'action du gaz bien avant que la décoloration soit complète; celle-ci s'accomplit progressivement; au bout de quelques heures, si la solution est encore colorée, on fait passer quelques bulles de gaz; on attend de nouveau pendant quelques heures, et ainsi de suite, en ayant soin de s'arrêter lorsque le liquide présente encore une légère teinte rosée. Si l'on poursuivait plus loin l'opération, on obtiendrait une solution de coloration paille, dont la sensibilité serait moindre. Le réactif ainsi préparé donne une coloration appréciable en opérant sur des solutions contenant 1/10.000.000 de leur volume d'alcool. Il se conserve pendant plusieurs mois, si l'on a soin de le placer en flacons pleins et à l'abri de la lumière.

Mode opératoire. — On fait une première détermination en opérant sur une solution d'alcool de titre connu, au 1/500.000 par exemple; pour cela, on prélève 20 cc. de cette solution, qu'on introduit dans une fiole; on y ajoute 5 cc. d'une solution saturée de bichromate de potasse et 1 cc. de SO^4H^2; la fiole est mise en communication avec un petit réfrigérant de Liebig par un tube coudé dont la partie verticale porte 2 ou 3 renflements sphériques, destinés à arrêter les projections pendant la distillation; celle-ci est conduite lentement et toujours de la même manière; on recueille les 5 premiers cc. dans un tube à essais, et l'on y ajoute 0 cc.5 du réactif; la coloration se produit peu à peu : elle a

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1896*, page 169.

atteint son maximum au bout d'une heure ; on opère à ce moment le repérage de la teinte au moyen d'une solution de permanganate de potasse. Pour cela, dans un tube à essais du même diamètre que le précédent, on introduit 5 cc. d'eau, puis goutte à goutte une solution centi-normale de permanganate placée dans une burette, jusqu'à ce que la coloration soit de même intensité que dans le tube précédent

La même série d'opérations est ensuite répétée sur le liquide dont on veut connaître la teneur en alcool : celle-ci est sensiblement proportionnelle au volume de solution de permanganate nécessaire pour obtenir l'égalité de teinte pour des teneurs comprises entre 1/200.000 et 1/100.000.

Si la solution renfermait plus de 1/200.000 d'alcool, il faudrait au préalable la diluer.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de la chaux dans les ciments. — MM. R. F. YOUNG et B. F. BAKER (*Chemical News*, 1902, p. 148). — La méthode habituelle de dosage de la chaux, qui consiste à dissoudre le ciment dans HCl dilué, à ajouter un excès d'ammoniaque pour précipiter l'alumine, la silice et l'oxyde de fer, puis à précipiter la chaux à l'état d'oxalate, ne donne pas, suivant les auteurs, des résultats exacts. Cela tient à ce que, lorsque le ciment est dissous dans HCl dilué, une partie du silicate de chaux n'est pas décomposée, mais simplement dissoute, et est reprécipitée lorsque l'on neutralise l'acide en excès à l'aide de l'ammoniaque ; d'un autre côté, la chaux, après calcination, peut contenir des quantités appréciables de silice, d'alumine et d'oxyde ferrique.

Les deux méthodes suivantes donnent, suivant les auteurs, des résultats très satisfaisants :

I. — 1 gr. de ciment est traité dans une fiole conique par une petite quantité d'HCl concentré ; on ajoute un peu d'AzO^3H, et le tout est évaporé à siccité, au bain de sable ; on reprend ce résidu par HCl dilué, puis on ajoute un excès d'ammoniaque ; la silice, l'alumine et l'oxyde ferrique sont séparés par filtration, et la chaux est précipitée à l'état d'oxalate.

II. — 1 gr. de ciment est dissous dans HCl dilué ; on ajoute de l'ammoniaque, qui précipite le fer, l'alumine et la silice, qu'on sépare par filtration; ce précipité est redissous dans HCl concentré et reprécipité par l'ammoniaque ; les deux filtrats et les eaux de lavage sont réunis et l'on y précipite la chaux.

H. C.

Destruction des matières organiques en toxicologie. — M. G. BRUYLANTS (*Annales de pharmacie de Louvain*, 1902, p. 309). — De tous les procédés préconisés pour la destruction des matières organiques, lors d'une recherche toxicologique, c'est celui de Frésénius et von Babo qui est le plus employé. Il présente cependant, dans la pratique ordinaire, un inconvénient assez grave. Les cristaux de chlorate de potassium, en plaques ou en lamelles, sont immédiatement attaqués par HCl, en sorte qu'une grande quantité de chlore se dégage sans avoir agi sur les matières organiques. Il s'ensuit une perte très sensible en acide chlorhydrique et une accumulation parfois nuisible de sel potassique dans le produit traité.

Cet inconvénient peut être évité, suivant l'auteur, par l'emploi de comprimés de chlorate de potassium, tels qu'on les fabrique pour l'usage pharmaceutique. Très dense et plus difficilement attaquable que les cristaux, le chlorate comprimé tombe au fond du liquide et est décomposé lentement, régulièrement, de façon que tout le chlore puisse être actif.

L'auteur conseille d'opérer de la manière suivante :

Les viscères, convenablement divisés, sont introduits dans des matras d'Erlenmeyer, additionnés d'HCl à 5 ou 7 p. 100 et chauffés au bain-marie jusqu'à liquéfaction. On laisse la température s'abaisser jusque vers 80 degrés, et l'on y introduit quatre ou cinq comprimés à la fois ; on les renouvelle après décomposition, en ayant soin de ne pas laisser s'élever la température. Lorsque le liquide est devenu jaunâtre, on arrête l'addition et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à brunissement, puis on ajoute de nouveau des comprimés, et ainsi de suite jusqu'à ce que la coloration jaunâtre persiste. En opérant avec soin, on peut ne point percevoir de dégagement de chlore.

Détermination de la paraffine dans les résidus de pétrole. — M. CLIFFORD RICHARDSON. (*Chem. Zeit.* du 7 juin 1902, p. 163). — On prend de 1 à 20 gr. de résidus, suivant la substance, et on les place dans un flacon d'Erlenmeyer avec 100 cc. d'éther de pétrole. On abandonne au repos pendant 12 heures et l'on décante ; on lave le résidu insoluble avec de l'éther de pétrole ; on sèche et l'on pèse par différence ; on obtient le bitume soluble ; on évapore la solution et l'on porte ensuite dans un entonnoir à séparation, où l'on agite avec SO^4H^2 ; on lave avec de l'eau, puis avec une solution faible de soude, puis encore avec de l'eau ; on obtient ainsi le bitume et l'on détermine ensuite la paraffine d'après la méthode de Holde. On obtient ainsi de la paraffine pure et incolore.

BIBLIOGRAPHIE

Notions fondamentales de chimie organique, par Ch. Moureu, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de l'Université de Paris. 1 vol. de 192 pages (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris). Prix : 7 fr. 50. — Dans cet ouvrage, l'auteur expose les principales théories actuelles de la chimie organique et l'étude sommaire et très générale des fonctions les plus importantes. Toutes les questions de détail ou d'intérêt secondaire ayant été volontairement écartées, ce livre doit être la trame même de nos connaissances en chimie organique.

Ouvrir l'esprit de l'élève, en l'initiant graduellement au mécanisme des transformations de la matière et en lui présentant les grandes lignes de la science, avec le relief qui leur convient, le préparer ainsi à suivre avec fruit un *Cours complet* et à faire un usage profitable des *Traités* proprement dits, tel est le but poursuivi par la publication de ce petit ouvrage, qu'on peut considérer comme une « Introduction à l'étude de la chimie organique ».

Les étudiants des Facultés des sciences, surtout ceux du cours du certificat P. C. N., ceux de l'École de pharmacie, les élèves de l'Ecole polytechnique et de l'École centrale, trouveront dans cet ouvrage une base solide pour leurs études de chimie organique.

Les eaux souterraines. *Eaux potables ; eaux thermo-minérales ; recherche ; captage*, par F. Miron. 1 vol. de 188 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — La question des eaux est toute d'actualité : l'eau potable est l'une des grandes préoccupations des municipalités, et l'eau thermale est souvent une cause de richesse pour toute une contrée.

Comment rechercher, capter et amener l'eau potable ou l'eau thermale ? tels sont les points qui ont été traités par l'auteur d'une façon complète dans cet aide-mémoire.

La première partie est consacrée à l'étude de la formation et de la circulation du réseau hydraulique souterrain, à la liaison intime entre les manières d'être de ce réseau et la structure géologique du sol.

La deuxième partie traite des règles à suivre pour la recherche des nappes d'eaux potables dans les cas les plus divers.

Les procédés de captage sont largement décrits : par puits, par tranchées, par galeries, et un chapitre est consacré à l'épuration par galeries filtrantes.

La troisième partie est consacrée aux eaux thermo-minérales. S'appuyant sur la première partie, l'auteur expose la genèse de ces eaux, les méthodes à suivre dans leur recherche, les procédés de captage. L'auteur termine par la monographie des principales sources françaises, en indiquant pour chacune d'elles l'origine du circuit thermal, le mode de captage appliqué, les conditions géologiques de la contrée, l'altitude, la composition de l'eau, sa température, son débit.

Enfin, un dernier chapitre est consacré aux *boues thermales*.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Commission internationale des analyses nommée par le Congrès international de chimie appliquée de Paris en 1900.

Allemagne. — M. Fresenius, à Wiesbaden ; M. Rieter von Grueber, à Wienenburg in Harz.

Autriche-Hongrie. — M. Ludwig, professeur à l'Université, 4, Alserstrasse, Vienne ; M. Liebermann, directeur der Staetz Versuchstation Eszterhazy Uteza, 5, Budapesth.

Belgique. — M. Wauters, Palais du Midi, boulevard du Hainaut, Bruxelles, IX.

Danemark. — M. Sœrensen, Laboratoire de Carlsberg-Valley, Copenhague.

Espagne. — M. Vincente de Laffitte, 2, square du Roule, Paris.

Etats-Unis. — M. Clarke U. S. Geological Survey, Washington, D. C. ; M. Harvey Wiley, agricultural department, Washington, D. C.

France. — M. Chesneau, professeur à l'École des Mines, 18, rue des Pyramides, Paris ; M. Lindet, professeur à l'Institut agronomique, 108, boulevard Saint-Germain, Paris ; *Secrétaire de la Commission.*

Grande-Bretagne. — M. Thorpe, Sommerset house, Londres, W. C.

Grèce. — M. Christomanos, professeur à l'Université, Athènes.

Italie. — M. Piutti, directeur de l'Institut de chimie, Naples.

Pays-Bas. — X...

Portugal. — M. Ferreira da Silva, professeur à l'École polytechnique, Porto.

Roumanie. — M. Butereano, professeur à l'Université, Jassy.

Russie. — M. de Regel, chef de la poudrerie d'Etat. Okhta, près Saint-Pétersbourg.

Suisse. — M. Lunge, professeur à l'École polytechnique, Zurich, *Président de la Commission.*

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE ayant été employé en Allemagne comme chimiste-adjoint dans une station officielle d'essais et dans une grande usine, désire emploi dans laboratoire ou dans industrie. Références sérieuses. — S'adresser aux initiales X Y, au Bureau des *Annales de chimie analytique,* 45, rue Turenne, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL, — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Cie.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1902.

TABLE DES AUTEURS

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE L. BARNÉOUD & Cie.


UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063066994